Einlagerung von Beryllium, Aluminium und Europium in Graphit und Dichalkogenide

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
WERNER OSTERTAG
aus Heubach

1963

7497

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0039

Einlagerung von Beryllium, Aluminium und Europium in Graphit und Dichalkogenide

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
WERNER OSTERTAG
aus Heubach

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 7. 1963

Dekan: Professor Dr. G. M ö l l e n s t e d t

1. Berichterstatter: Professor Dr. W. R ü d o r f f

2. Berichterstatter: Professor Dr. W. B u e s

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen in der Zeit von Juni 1960 bis Februar 1963 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. W. Rüdorff

möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, für die bei der Ausführung erwiesene Unterstützung, sowie für die vielseitige Förderung herzlich danken.

Inhaltsübersicht

Einleitung 5

A l l g e m e i n e r T e i l

I Lichtabsorption von Europium- und Beryllium-Lösungen in flüssigem Ammoniak.

1. Die Messungen 7
2. Ergebnis der Messungen 8
3. Über die Natur der blauen Lösungen von Europium in flüssigem NH_3 11

II Präparativer Teil

1. Die Ausgangssubstanzen

   Darstellung von NbS_2, TaS_2, MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 und WSe_2 12

   Darstellung von TiS_2 12

   Herstellung von Beryllium- und Aluminiumlösungen in flüssigem NH_3 13

   Herstellung einer Europiumlösung in flüssigem NH_3 .. 14

2. Die Umsetzungen

3. Die Metallammingraphitverbindungen

   Analysen 15

   3.1 Berylliumammingraphit 16

   3.2 Aluminiumammingraphit 17

   3.3 Europiumammingraphit 18

4. Übersicht über die erhaltenen Verbindungen

5. Europiumammin-Dichalkogenidverbindungen

   Analysen 21

   Die Eu-MeX_2-Verbindungen 22

6. Übersicht der erhaltenen Verbindungen

III Röntgenographische Untersuchungen

1. Metallammin-Graphitverbindungen
   Berylliumammingraphit 29
   Aluminiumammingraphit 34
   Europiumammingraphit 38
   Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen an Metallammin-Graphitverbindungen 40

2. Europiumammin-Dichalkogenidverbindungen
   Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen an Europiumammin-Dichalkogenidverbindungen 53

IV Magnetische Messungen

1. Methode

2. Das magnetische Verhalten der Ausgangsstoffe
   2.1 Messung von Graphit 54
   2.2 Messung der Dichalkogenide 56

3. Der Magnetismus der Metallammin-Graphitverbindungen
   3.1 Beryllium- und Aluminiumgraphit 57
   3.2 Europiumgraphit 58

4. Der Magnetismus der Europiumammin-Dichalkogenidverbindungen

5. Diskussion des magnetischen Verhaltens der Europium-Einlagerungsverbindungen
   Das Eu^{2+}-Ion 62
   Das Eu^{3+}-Ion 64
   Europiummetall 64
   5.1 Europiumammingraphit 66
   5.2 Europiumammin-Dichalkogenide 66

Experimenteller Teil

I Absorptionsmessungen

Die Messungen 68
Korrektur 70

II Präparativer Teil

1. Die Ausgangsprodukte
1.1 Reinigung von Graphit 72
1.2 Darstellung von NbS_2, TaS_2, MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$ WS_2 und WSe_2 72
1.3 Darstellung von TiS_2 73
2. Umsetzungen in flüssigem NH_3
2.1 Umsetzung von Europium mit Graphit bzw. mit Dichalkogenidverbindungen (MeX_2) 73
2.2 Umsetzung von Beryllium bzw. Aluminium mit Graphit 75
3. Die Analysen der Umsetzungsprodukte
3.1 Die Analysen der Graphiteinlagerungsverbindg. . 76
3.2 Die Analysen der MeX_2-Einlagerungsverbindungen. 83

III Röntgenographische Untersuchungen

1. Berechnung der Linienintensitäten 94
2. Orientierende Dichtebestimmung an Eu-Graphit 97

IV Magnetische Messungen

Verfahren 98
Magnetische Werte 99

Literaturverzeichnis 103

Einleitung

Graphit reagiert mit geschmolzenem oder dampfförmigem Kalium, Rubidium bzw. Cäsium unter Bildung von Einlagerungsverbindungen. Je nach den Bedingungen entstehen alkalireiche Produkte (KC_8, RbC_8, CsC_8) (1), bei denen die unverändert gebliebenen Graphitschichten mit Alkalischichten alternieren, oder alkaliärmere Reaktionsstufen, die erst nach mehreren C-Schichten eine Schicht eingelagerten Alkalimetalls aufweisen.(2).

Röntgenographische Strukturuntersuchungen, sowie Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, Magnetismus u.a. haben ergeben, daß die Alkali-Graphitverbindungen als intermetallische Verbindungen aufzufassen sind, bei denen der metallischen Bindung ein polarer Bindungsanteil der Grenzform Graphit$^-$ Alkalimetall$^+$ überlagert ist (3).

Das Vermögen sich leicht in direkter Reaktion mit Graphit umzusetzen ist auf die erwähnten Alkalimetalle beschränkt. Dampfförmiges Natrium reagiert mit Graphit nur noch unter Bildung einer 6. Stufe, während die Umsetzung von Lithium, sowie den Erdalkalimetallen Ca, Sr und Ba mit Graphit zu Metall-Carbiden führt.

Werden dagegen die Lösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem NH_3 mit Graphit zur Reaktion gebracht, so entstehen in allen Fällen Einlagerungsverbindungen, die allerdings stets beträchtliche Mengen NH_3 enthalten. Diese Ammingraphitverbindungen zeigen gegenüber den ammoniakfreien Einlagerungsverbindungen eine stärkere Vergrößerung des senkrechten Abstandes der C-Ebenen, sind jedoch in den charakteristischen Eigenschaften den Verbindungen, die durch direkte Umsetzung der Metalle mit Graphit entstehen, völlig analog. An der Luft sind sie pyrophor und mit Wasser und Säure zersetzen sie sich lebhaft unter H_2-Entwicklung und Rückbildung von Graphit.

Daß sämtliche Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle Ca, Sr

und Ba sich in flüssigem NH_3 gegen Graphit gleichartig verhalten, ist darauf zurückzuführen, daß der Zustand der Metalle in flüssigem NH_3 der gleiche ist. In diesen blauen Lösungen sind die Metalle in Kationen und freie Elektronen, die für die blaue Farbe verantwortlich sind, dissoziiert. Die Bildungsweise der Verbindungen läßt sich dadurch erklären, daß Graphit auf Grund seiner Acceptoreigenschaften zunächst Elektronen aus der Lösung aufnimmt, was dann das Einwandern der Kationen in das Graphitgitter zur Folge hat.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob außer den erwähnten Alkali- und Erdalkalimetallen noch weitere Metalle mit Graphit reagieren. Hier interessierten besonders die Metalle Beryllium, Aluminium und Europium und zwar aus folgenden Gründen: Die Ionen von Be und Al sind sehr viel kleiner als die der Alkalimetalle, so daß mit der Möglichkeit zu rechnen war, daß bei einer Einlagerung die Zusammensetzung und eventuell die Struktur der Verbindungen eine andere ist, als die der Alkaligraphitverbindungen. Bei einer Einlagerung von Europium in Graphit sollte es möglich sein, durch magnetische Messungen Aussagen über die Konstitution der Einlagerungsverbindungen zu machen, da das Europiummetall, sowie die Ionen Eu^{2+} und Eu^{3+} sich in ihrem Mangetismus unterscheiden.

Eine Einlagerung der genannten Metalle durch unmittelbare Umsetzung mit Graphit war natürlich nicht zu erwarten, weil hierbei Carbide entstehen. Aber von Eu ist durch W a r f und K o r s t (4) bekannt, daß es sich leicht in flüssigem NH_3 löst. Auch von Al lassen sich blaue Lösungen herstellen, wenn man ein in flüssigem NH_3 leicht lösliches Salz elektrolysiert (5). Es war zu hoffen, daß sich auf entsprechende Weise auch blaue Berylliumlösungen in flüssigem NH_3 darstellen lassen. Zunächst galt es durch Lichtabsorptionsmessungen festzustellen, ob die Natur der blauen Lösungen dieser Metalle derjenigen der Alkalimetall-Lösungen entspricht.

Schließlich interessierte, ob auch die in Schichtengittern kristallisierenden Dichalkogenide, die mit den in flüssigem NH_3 gelösten Alkalimetallen reagieren, auch zu einer Umsetzung mit Europium in flüssigem NH_3 befähigt sind.

A l l g e m e i n e r T e i l

I Lichtabsorption von Europium- und Beryllium-Lösungen in flüssigem Ammoniak.

1. Die Messungen

Die Absorptionsmessungen wurden im Kompensationsverfahren mit Hilfe eines Beckman DK 2 Spektrographen und Durchflußküvetten, welche sich in einer Vorrichtung für Tieftemperaturuntersuchungen befanden, durchgeführt. Die Messungen fanden unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit statt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur wird im experimentellen Teil gegeben.

Die Europiumlösung wurde durch Eintragen von Europiummetall[+] in getrocknetes flüssiges Ammoniak, in dem sich das Metall leicht auflöst, dargestellt. Eine blaue Berylliumlösung[++] konnte durch Elektrolyse von in flüssigem Ammoniak gelöstem BeJ_2 mit einer Platin-Kathode und einer Beryllium-Anode erhalten werden. In beiden Fällen bereitete die geringe Beständigkeit der blauen Lösungen besondere Schwierigkeiten. Infolge der Abnahme der Konzentration während der Messung wurde die Lage des Absorptionsmaximums verfälscht, was eine Korrektur erforderlich machte. Diese wurde in der Weise vorgenommen, daß aus der Abnahme der Konzentration mit der Zeit

---

Anmerkung:

[+] Bei der Beschaffung von reinem Europiummetall war Herr Prof. Dr. H. Stamm von der Goldschmid A.G. dankenswerterweise behilflich.

[++] Sehr reines metallisches Beryllium wurde mir freundlicherweise von Herrn Direktor Dr. K. Ruthardt von der Firma Heraeus zur Verfügung gestellt, wofür ich herzlich danke.

der Zersetzungskoeffizient der Lösung ermittelt wurde, mit dessen Hilfe die Extinktionen für den Beginn der Messung (t=0) extrapoliert werden konnten (vgl. exp. Teil).

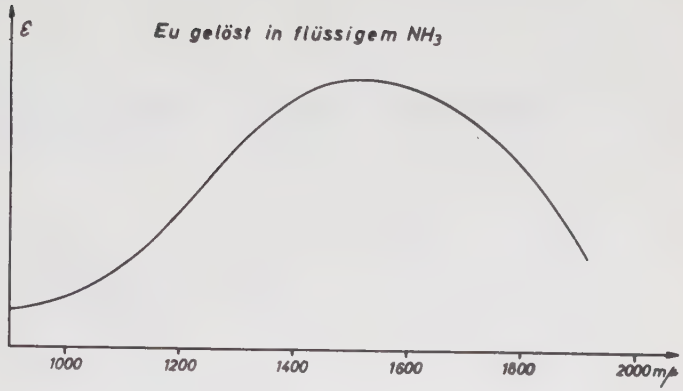
Die Lichtabsorption der Lösungen wurde zwischen 2000 mμ und 350 mμ gemessen.

2. Ergebnis der Messungen

Sowohl im Falle der Europium- als auch der Berylliumlösungen wurden Absorptionskurven gefunden, die ein einziges im nahen IR liegendes Maximum zeigen. Die Lage der breiten Bande ist nur geringfügig von der Temperatur abhängig. Sie verschiebt sich mit steigender Temperatur nach Rot. Bei -70°C liegt das Maximum der Europiumlösung bei 1500 mμ. Die Berylliumlösung zeigt bei -40°C eine maximale Absorption der Wellenlänge 1570 mμ. In Abb. 1 werden die korrigierten Absorptionskurven der Lösungen von Europium und Beryllium in flüssigem NH_3 im Bereich zwischen 1000 und 2000 mμ wiedergegeben.

Der Verlauf der Absorptionskurven ist sehr charakteristisch. Die Lichtabsorption der Lösungen steigt vom UV durch den gesamten sichtbaren Bereich zum Rot, wo das Maximum der breiten Bande liegt, gleichmäßig an. Wie Abb. 2 zeigt, entsprechen die gefundenen Absorptionskurven jenen der in flüssigem NH_3 gelösten Alkalimetalle völlig. Tabelle 1 bringt zum Vergleich eine Zusammenstellung der Absorptionsmaxima einiger Alkalimetallösungen und die an Europium- und Berylliumlösungen gemessenen Werte.

korrigierte Absorptionskurven



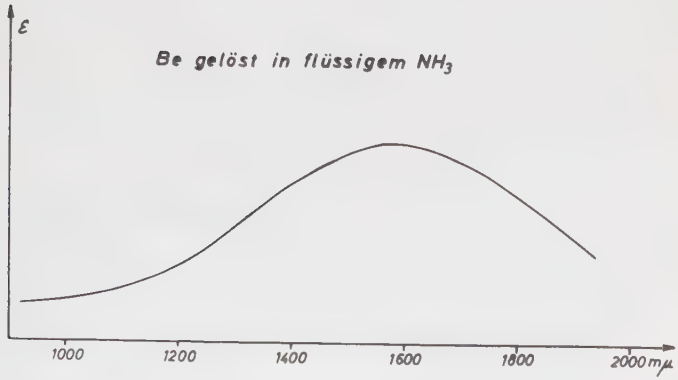


Abb. 1

Abb. 2

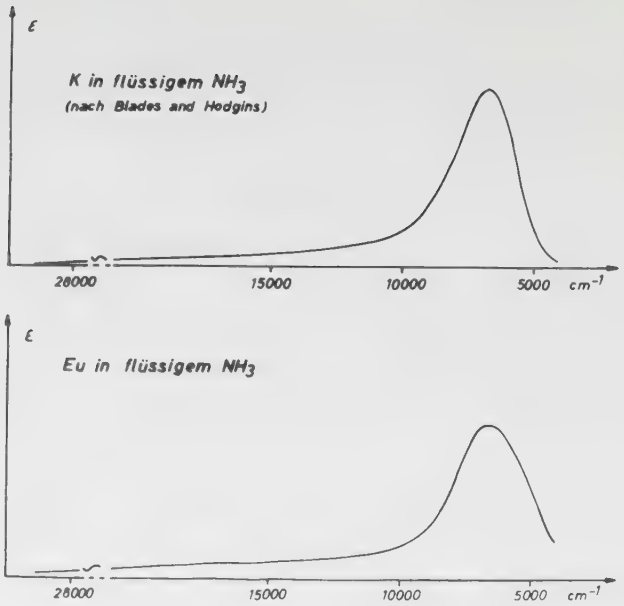


Tabelle 1

Absorptionsmaxima einiger Metallösungen in flüss. NH_3

Metall	Autor	Temp. (°C)	Maximum (mμ)
Li	Blades u. Hodgins (6)	-70	1490
Na	Blades u. Hodgins (6)	-62	1470
	Paolini (7)	-37	1550
	Paolini (7)	-67	1470
K	Blades u. Hodgins (6)	-63	1500
	Paolini (7)	-31	1560
	Paolini (7)	-70	1430
Eu	eigene Messungen	-70	1500
Be	eigene Messungen	-40	1570

Wie sich aus der Tabelle entnehmen läßt sind die Maxima der Europium- und Berylliumlösungen mit denen der Alkalimetalle durchaus vergleichbar, so daß es begründet erscheint, die am Beispiel der in flüssigem NH_3 gelösten Alkalimetalle erworbenen Vorstellungen von der Natur der blauen Lösungen auch auf die Lösungen von Be und Eu auszudehnen.

3. Über die Natur der blauen Lösungen von Europium in flüssigem NH_3.

Das Spektrum der blauen Lösungen zeigte außer der erwähnten breiten Absorptionsbande bei 1500 mμ bis herab zu 350 mμ keine weiteren Banden. Damit ist das Vorliegen von Eu^{3+}-Ionen in der Lösung auszuschließen, denn Eu^{3+}-Ionen sollten im Gebiet zwischen 500 und 360 mμ mehrere charakteristische schmale Banden geben (8). Dagegen treten bei Eu^{2+}-Ionen erst Banden im Gebiet zwischen 323 und 315 mμ auf (9). Diese Werte gelten zwar nur für das Spektrum in wässrigen Lösungen, doch dürfte der Einfluß der Solvatation auf das Spektrum bei den Seltenen Erden sehr gering sein.

Aus den Absorptionsmessungen kann man also den Schluß ziehen, daß in den blauen Lösungen Eu^{2+}-Ionen und Elektronen, beide solvatisiert, vorliegen. Damit steht in Übereinstimmung, daß eine Bestimmung des g-Faktors der blauen Lösung durch Elektronenresonanz zu einem Wert von 2,0 führte. Schließlich sei erwähnt, daß orientierende magnetische Messungen an der Lösung ein Moment von über 7 BM ergeben haben, was gleichfalls nur mit dem Vorhandensein von Eu^{2+}-Ionen in Einklang zu bringen ist.

Für die Unterstützung bei den Absorptionsmessungen möchte ich Herrn Dr. H. Suhr an dieser Stelle herzlich danken. Herrn Dr. K. Scheffler danke ich für die Elektronenresonanzmessung.

II Präparativer Teil

1. Die Ausgangssubstanzen

Die zu den Umsetzungen benutzten Dichalkogenide mußten ebenso wie der Graphit und die einzulagernden Metalle sehr rein und im Hinblick auf die magnetischen Messungen frei von para- und ferromagnetischen Verunreinigungen sein.

Darstellung der Dichalkogenide NbS_2, TaS_2, MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 und WSe_2

Diese Verbindungen wurden in stöchiometrischer Zusammensetzung durch direkte Synthese bei 750 bis 1000°C in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen dargestellt. Die gut kristallisierten, metallisch glänzenden Verbindungen lieferten meist sehr gute Debyeogramme. Ihre Zusammensetzung wurde durch Analysen kontrolliert.

Darstellung von TiS_2

Reinstes TiS_2 ließ sich durch Umsetzung von $TiCl_4$ und H_2S bei 500°C nach der von B i l t z , E h r l i c h und M e i s e l (10) verbesserten E b e l m e n 'schen Methode darstellen. Nach einem besonderen Reinigungsverfahren über TiS_3 konnte das Präparat völlig chloridfrei dargestellt werden.

Zwar läßt sich Titansulfid auch durch direkte Synthese aus den Elementen gewinnen, doch erwies sich die auf diese Weise hergestellte Verbindung als weniger rein, wie röntgenographische und analytische Untersuchungen zeigten.

Herstellung von Beryllium- und Aluminiumlösungen in flüssigem Ammoniak

D a v i d s o n , K l e i n b e r g , B e n e t t und M c E l r o y erhielten 1948 bei der Elektrolyse von AlJ_3 in flüssigem NH_3 eine blaue Aluminiumlösung. Diese bildete sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Kathode und war leicht zersetzlich. In Anlehnung an die von M c E l r o y (11) sehr genau untersuchten Bedingungen gelang es, eine blaue Aluminiumlösung in flüssigem NH_3 bei der Elektrolyse von AlJ_3 mit einer Platin-Kathode und einer Anode aus Aluminiumblech[+] darzustellen. Die etwas beständigeren Berylliumlösungen ließen sich analog durch Elektrolyse von BeJ_2 mit einer Platin-Kathode und einer Anode aus gesintertem Berylliumpulver[++] gewinnen.

Die Elektrolyten AlJ_3 und BeJ_2 mußten sehr rein sein. Sie durften vor allem keine in flüssigem NH_3 unlöslichen Oxyde enthalten. AlJ_3 wurde nach B i l t z und V o i g t (12) durch direkte Synthese aus den Elementen dargestellt und zur Reinigung in der Apparatur von F i t z g e r a l d (13) destilliert. BeJ_2 wurde von Beryllium und Jod nach einem von W o o d und B r e n n e r (14) entwickelten Verfahren synthetisiert.

Anstelle von AlJ_3 konnte mit gleich gutem Erfolg das ebenfalls in flüssigem NH_3 leicht lösliche $Al(CN)_3$ verwandt werden.

Anmerkung:

[+] Sehr reines Aluminiumblech wurde mir freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. Stamm von der Goldschmid A.G. zur Verfügung gestellt, wofür ich herzlich danke.

[++] vgl. Anmerkung S. 7

Herstellung einer Europiumlösung in flüssigem Ammoniak

Europium ist zusammen mit Ytterbium das einzige Metall in der Reihe der Seltenen Erden, welches sich in flüssigem NH_3 löst. Dies hängt mit der auch sonst beobachteten Sonderstellung jener Elemente zusammen. So wurde bei Europium ein ungewöhnlich großes Atomvolumen gemessen, das dem des Calciums nahekommt. Auch sind eine Anzahl von Verbindungen des zweiwertigen Europiums bekannt, die den jeweiligen Sr^{2+}-Verbindungen isomorph sind. Angesichts dieser Ähnlichkeiten mit den Erdalkalien ist es nicht überraschend, wenn Europium wie Ca, Sr und Ba in flüssigem NH_3 gut löslich ist.

Zur Herstellung der blauen Lösungen wurde Europiummetall der Firma Heraeus von Oxydkrusten befreit und in flüssiges NH_3 eingebracht, wo es sich vollständig auflöste.

2. Die Umsetzungen

Beim Eintragen von Graphit in die blauen Lösungen von Beryllium, Aluminium oder Europium entfärbten sich diese ohne daß dabei Wasserstoffentwicklung (Amidbildung) auftrat. Wie Graphit verhielten sich auch die Dichalkogenide, wenn diese mit einer Europiumlösung zusammengebracht wurden. Neben der Entfärbung der Lösungen konnte stets eine deutliche Veränderung des eingetragenen Graphit- bzw. Dichalkogenidpulvers bemerkt werden. So zeigte Graphit nach der Reaktion mit der Europiumlösung eine deutliche Rotviolettfärbung, während bei allen übrigen Umsetzungen beobachtet werden konnte, wie nach der Einwirkung der Metallösungen die Graphit- bzw. Dichalkogenidkristalle ihren Glanz verloren hatten und tiefschwarz waren.

Wegen der großen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Lösungen und der Reaktionsprodukte wurden die Umsetzungen in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt. Es mußte darauf geachtet werden, daß die Reaktionsdauer auf das notwendige Minimum beschränkt blieb, da die blauen Lösungen

sich mit der Zeit zersetzen, wobei in flüssigem NH_3 schwerlösliche Amide entstehen. Um eine Verunreinigung der Präparate durch sich abscheidende Amide zu vermeiden, wurden die besonders instabilen Beryllium- und Aluminiumlösungen mit Graphit in einer Apparatur umgesetzt, die es möglich machte, während der Elektrolyse die im Bereich der Kathode sich bildende blaue Lösung mit Graphit zur Reaktion zu bringen. Eine Beschreibung der Apparatur wird im experimentellen Teil gegeben. Im Hinblick auf die Reinheit der Reaktionsprodukte erwies es sich als günstig, wenn die Menge des Elektrolyten (BeJ_2, AlJ_3) möglichst niedrig gehalten wird. Das Ende der Umsetzungen war leicht an der bleibenden Blaufärbung des flüssigen NH_3 zu erkennen.

Die Dauer der Reaktion zwischen Europium und Graphit bzw. den Dichalkogeniden ließ sich dadurch abkürzen, daß Graphit sowie die Dichalkogenide in sehr feinkörniger Form und unter ständigem Rühren mit überschüssiger Europiumlösung umgesetzt wurden. Nur so konnte damit gerechnet werden, daß die Reaktion bei einer Temperatur von -50 bis -40°C nach 30 bis 60 min beendet war. Ebenso wie bei der Herstellung von Beryllium- und Aluminiumgraphit wurde dann die Lösung abfiltriert und das zurückbleibende Präparat nach mehrmaligem Auswaschen mit flüssigem NH_3 am Pumpenvakuum getrocknet.

3. Die Metallammingraphitverbindungen

Analysen

Die Analysen der Metallammingraphitverbindungen wurden alle nach dem gleichen Verfahren durchgeführt.

Zur Bestimmung des Metallgehaltes wurden die Präparate im Sauerstoffstrom verglüht. Aus dem zurückbleibenden Oxyd ließ sich der Metallgehalt der Einlagerungsverbindung berechnen. NH_3 wurde im Filtrat der durch Salzsäure zersetzten Verbindungen bestimmt. Die Be- und Al-Graphitpräparate wurden zusätzlich auf einen etwa vorhandenen Jodidgehalt (herrührend vom Elektrolyten) untersucht.

3.1 Berylliumammingraphit

Die durch Umsetzung der blauen Berylliumlösungen mit Graphit erhaltenen tiefschwarzen Präparate reagierten bei Zugabe von H_2O und Säuren mit mäßiger Gasentwicklung. Beim Erhitzen blähten sich die luftempfindlichen Reaktionsprodukte stark auf.

In der folgenden Tabelle sind die Analysenwerte der Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 2

Berylliumammingraphitverbindungen

Präparat	C :	Be :	NH_3
I	5,0	1	0,8
II	6,1	1	0,8
III	5,9	1	0,7

Die Präparate enthielten außerdem geringe Mengen Jodid und zwar 0,01 bis 0,06 Grammatom J pro 1 Be. Der Jodidgehalt ist sehr wahrscheinlich auf eine geringfügige Verunreinigung durch Ammonolyseprodukte zurückzuführen. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, daß die Verunreinigungen geringer waren, wenn bei der Herstellung der Verbindungen die Menge des Elektrolyten niedrig gehalten wurde.

Die Präparate II und III gaben die besten Debyeogramme, so daß diese beiden Verbindungen der Zusammensetzung des Be-Graphit am nächsten kommen. Als Idealzusammensetzung wird man die Formel $C_6Be(NH_3)$ angeben können. Der analytisch gefundene etwas geringere NH_3-Gehalt dürfte darauf zurückzuführen sein, daß beim Trocknen der Präparate am Pumpenvakuum ein Teil des gebundenen NH_3 abgegeben wurde.

3.2 Aluminiumammingraphit

Wie die blauen Berylliumlösungen reagierten auch die Aluminiumlösungen in flüssigem NH_3 unter Bildung tiefschwarzer Produkte. Eigenartigerweise zeigten jedoch die Al-Graphitpräparate im Gegensatz zu den Be-Graphitverbindungen mit H_2O und Säuren keine Gasentwicklung. Dies ist umso mehr verwunderlich, als die Präparate sich beim Stehen an der Luft zersetzen, was röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Beim Erhitzen bläht sich das Reaktionsprodukt stark auf.

Die folgende Übersicht bringt eine Zusammenstellung der Analysenwerte.

Tabelle 3

Aluminiumammingraphitverbindungen

Präparat	C	:	Al	:	NH_3
I	6		1		0,1
II	5,5		1		0,1
III	9,6		1		0,6
IV	10		1		1,6
V	8		1		1,3

Die Präparate enthielten 0,1 bis 0,2 Grammatom J auf 1 Al. Sicher ist der Gehalt an Jodid auch hier auf Verunreinigungen durch Ammonolyseprodukte zurückzuführen. Der gegenüber den Be-Verbindungen höhere Jodid-Gehalt dürfte damit zusammenhängen, daß AlJ_3 mehr zur Ammonolyse neigt als BeJ_2 und auch in flüssigem NH_3 schwerer lösliche Ammonolyseprodukte bildet.

Sämtliche Präparate zeigten trotz der großen Unterschiede ihrer Zusammensetzung das gleiche Röntgenbild. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Umsetzung von Graphit mit der blauen

Lösung von Aluminium in flüssigem NH_3 stets Verbindungen der gleichen Stufe entstanden, denen allerdings wechselnde Mengen der erwähnten Verunreinigungen beigemengt waren. Da die jodidärmeren Verbindungen sehr wahrscheinlich weniger verunreinigt waren, dürfte deren Zusammensetzung der Endzusammensetzung der Al-Graphitverbindungen am meisten nahekommen. Aus den Analysenwerten geht die Idealzusammensetzung von Aluminiumammingraphit nicht eindeutig hervor, doch mag sie bei $C_8Al\ (NH_3)$ liegen.

3.3 Europiumammingraphit

Die in flüssigem NH_3 rotvioletten Eu-Graphitkristalle nahmen beim Trocknen eine tiefblaue Farbe an. Wurden die Präparate unter Luftausschluß aufbewahrt, so blieb die blaue Farbe über mehrere Monate unverändert erhalten. Allerdings stellte sich in den unter N_2 abgeschmolzenen Ampullen mit der Zeit ein erheblicher H_2-Druck ein, der sehr wahrscheinlich von einer Zersetzung der Amminverbindungen herrührte. An der Luft oxydierten sich die Präparate, wobei die blaue Farbe rasch verschwand. Europiumgraphit war jedoch nicht, wie erwartet, pyrophor und mit H_2O und Säuren ließ sich keine Gasentwicklung beobachten. Beim Erhitzen blähten sich die Reaktionsprodukte stark auf.

Tabelle 4 bringt die Zusammensetzung von Europiumammingraphit.

Tabelle 4

Europiumammingraphitverbindungen

Präparat	C :	Eu :	NH_3
X	17,5	1	3,1
XI	17,0	1	2,9
XII	16,9	1	3,1

Bei der Herstellung von Eu-Graphit ergab sich, daß der Europiumgehalt der Präparate anstieg, wenn bei der Umsetzung die Konzentration der blauen Eu-Lösung erhöht wurde. Ebenso führte eine Verminderung der Korngröße des eingetragenen Graphits zu europiumreicheren Verbindungen. Erst bei der Einwirkung einer Eu-Lösung hoher Konzentration auf Graphit geringer Korngröße konnten Verbindungen mit reproduzierbarer Zusammensetzung erhalten werden. Die Endzusammensetzung läßt sich recht genau mit $C_{17}Eu(NH_3)_3$ angeben.

Es mag noch erwähnt werden, daß bei allen 12 dargestellten Präparaten ein Eu : NH_3-Verhältnis gefunden wurde, das nur geringfügig vom Wert 1 : 3 abwich.

4. Übersicht über die erhaltenen Verbindungen

Die Formeln für die Idealzusammensetzung der drei dargestellten Metallammingraphitverbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 5

Metallammingraphitverbindungen

C_6 Be (NH_3)	3. Stufe
C_8 Al (NH_3)	4. Stufe
$C_{17}Eu$ $(NH_3)_3$	2. Stufe

Allen drei Metallgraphitverbindungen ist gemeinsam, daß sie wie die Alkali-Graphitverbindungen NH_3 im Gitter gebunden enthalten. Hinsichtlich der Menge des gebundenen NH_3 zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede, indem das größere Eu 3 Moleküle, die kleineren Ionen Be und Al nur 1 Molekül NH_3

pro Metallion enthalten. Es ist möglich, daß unter flüssigem Ammoniak noch höhere Ammoniakate vorliegen, die bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck nicht mehr stabil sind.

Auffallend ist weiterhin, daß sich Europium nur zu einer 2. Stufe, Beryllium zu einer 3. und Aluminium sogar nur zu einer 4. Stufe einlagern läßt, während die Alkalimetalle in flüssigem NH_3 stets eine 1. Stufe geben. Es sieht demnach so aus, als ob der elektropositive Charakter der Metalle, der in der Reihenfolge Alkalimetall > Eu > Be > Al abnimmt, maßgebend dafür ist, bis zu welcher Stufe das jeweilige Metall eingelagert wird, doch läßt sich dafür auch eine andere Deutung geben, auf die im Zusammenhang mit den Strukturuntersuchungen eingegangen werden soll.

Überraschend ist der für eine 3. bzw. 4. Stufe hohe Metallgehalt der Be- bzw. Al-Verbindung, der sogar noch über dem der 1. Stufe der Alkaligraphitverbindung liegt. Die Erklärung dafür ist zweifellos in der geringen Größe der Be^{2+}- bzw. Al^{3+}-Ionen zu suchen. Das Be^{2+}-Ion mit einem Ionenradius von 0,34 Å ist das kleinste Metallkation und auch das Al^{3+}-Ion (r=0,57 Å) ist noch sehr viel kleiner als die Alkaliionen. Diese kleinen Kationen können in den entsprechenden Einlagerungsverbindungen eine viel dichtere Packung einnehmen als die Alkaliionen.

Be-, Al- und Eu-Graphit stimmen in ihren Eigenschaften mit den Alkaligraphitverbindungen darin überein, daß sie sich beim Erhitzen stark aufblähen und an der Luft unbeständig sind. Dagegen konnte, wie bereits erwähnt, bei Al- und Eu-Graphit mit H_2O und Säuren keine H_2-Entwicklung beobachtet werden. Dies ist besonders bei Eu-Graphit erstaunlich, da Europiummetall sehr unedel ist und unter Paraffin aufbewahrt werden muß.

Zunächst wurde dem Bedenken nachgegangen, daß die Europiumamminverbindungen sich in Europiumamid und H_2 zersetzt haben könnten. Allerdings war bei der Darstellung der Präparate keine H_2-Entwicklung beobachtet worden. Eine genaue N : H -Analyse bei den Präparaten III und IV zeigte eindeutig, daß die Verbindungen NH_3 enthalten. Es muß daher offen bleiben, worauf das passive Verhalten von Eu-Graphit gegenüber H_2O und Säuren beruht. Bemerkenswert ist, daß an Hand der Röntgenbilder eine

gewisse Veränderung der trockenen Präparate gegenüber Eu-Graphit unter flüssigem NH_3 festzustellen ist.

5. Europiumammin-Dichalkogeniaverbindungen

Die Analysen

Die Eu-MeX_2-Verbindungen wurden nach drei verschiedenen Verfahren analysiert.

a) Eu-Wolfram- bzw. -Molybdändichalkogenide

Die Präparate wurden zunächst nach G r o t e und K r e k e l e r abgeröstet. In der Vorlage wurden SO_3 titrimetrisch, Selen und Tellur nach Reduktion zu den Elementen bestimmt. Das zurückbleibende Röstprodukt (Eu-Wolframat bzw. Eu-Molybdat) konnte in den meisten Fällen direkt durch Säuren in Lösung gebracht werden. Gelang dies nicht, so ließ sich ein alkalischer Aufschluß nicht umgehen. Aus der Lösung wurde Europium als schwerlösliches Oxalat von Molybdän bzw. Wolfram abgetrennt und zum Oxyd verglüht. Molybdän bzw. Wolfram ließen sich als Oxychinolate ausfällen und ebenfalls gravimetrisch bestimmen (15).

b) Eu-Niob- bzw. -Tantaldisulfid

Das durch Abrösten erhaltene Oxydgemisch wurde mit Flußsäure behandelt. Hierbei gehen Niob- und Tantaloxyd in Lösung, während das schwerlösliche EuF_3 zurückbleibt. Dieses ließ sich leicht durch HCl wieder in Lösung bringen und wie unter a) bestimmen. Niob und Tantal wurden hydrolytisch gefällt und als Oxyde zur Auswaage gebracht (16).

c) Eu-Titandisulfid

Die Präparate lösten sich in HCl vollständig auf. In aliquoten Teilen der Lösung wurden Titan, Europium und NH_3 bestimmt. Auf eine Ermittlung des Schwefelgehaltes konnte verzichtet werden. Europium läßt sich von Titan als Oxalat

abtrennen, da dieses als Oxalatokomplex in Lösung gehalten wird. Titan wurde hydrolytisch gefällt und wie Europium als Oxyd ausgewogen (17).

Die NH_3-Gehalte der Eu-MeX_2-Verbindungen wurden im Filtrat der mit HCl behandelten Reaktionsprodukte bestimmt.

Europium-Titandisulfid

Beim Zusammenbringen des gelben TiS_2 mit der blauen Europiumlösung in flüssigem Ammoniak nimmt das Sulfid sehr schnell eine tiefschwarze Farbe an. Trotzdem verläuft die Einlagerung anscheinend sehr langsam, denn mehrere Präparate zeigten im Debyeogramm deutlich die Linien des reinen TiS_2. Sie enthielten auch nur 0,2-0,3 Grammatome Eu auf 1 TiS_2. Bei einer Einwirkungszeit der Europiumlösung bis zu 1 Stunde und bei Verwendung von feingemahlenem TiS_2 konnte ein Präparat der Zusammensetzung $Eu_{0,44}TiS_2(NH_3)_{0,4}$ erhalten werden. Aber selbst in diesem Präparat ließ sich röntgenographisch noch ganz schwach die stärkste TiS_2-Interferenz nachweisen.

Die schwarzen Präparate sind pyrophor. Mit H_2O und Säuren zersetzen sie sich lebhaft unter Entwicklung von Wasserstoff. In Gegenwart konzentrierter Mineralsäuren entwickelt sich H_2S.

Europium-Niobdisulfid

Die Umsetzung zwischen der blauen Europiumlösung und NbS_2 verlief außerordentlich träge. Mehrere der erhaltenen Präparate zeigten im Debyeogramm noch deutlich die Linien von nicht umgesetztem NbS_2. Sie enthielten auch nur 0,1 bis 0,2 Grammatom Eu auf 1 NbS_2. Für zwei röntgenographisch einheitliche Präparate ergab die Analyse übereinstimmend eine Zusammensetzung entsprechend $Eu_{0,3}NbS_2$.

Eine Ammoniakbestimmung konnte an diesen Präparaten nicht

durchgeführt werden, aber die Analysen der nicht vollständig durchreagierten Präparate ergaben, daß recht genau 1 NH_3 auf 1 Eu-Atom aufgenommen wird. Die Zusammensetzung der europiumreichsten Verbindung dürfte daher angenähert $Eu_{0,3}NbS_2(NH_3)_{0,3}$ sein.

Europium-Niobdisulfid ist schwarz und pyrophor. Mit H_2O und Säuren zeigt es lebhafte H_2-Entwicklung, wobei sich NbS_2 zurückbildet.

Europium-Tantaldisulfid

Tantaldisulfid reagierte im Gegensatz zu NbS_2 merkwürdigerweise recht gut mit der blauen Europiumlösung. Für die Zusammensetzung von zwei vollständig durchreagierten Präparaten ergab sich übereinstimmend ein Verhältnis $Eu_{0,6}TaS_2$.

Leider konnte auch hier aus Substanzmangel keine NH_3-Bestimmung durchgeführt werden. Jedoch zeigte ein nicht vollständig durchreagiertes Präparat ein Verhältnis von 1 Eu auf 1 NH_3. Es ist daher anzunehmen, daß dieses Verhältnis auch in den europiumreicheren Präparaten erhalten bleibt.

Aussehen und Eigenschaften der Eu-Tantaldisulfidverbindung sind die gleichen wie die der Niobverbindung.

Europium-Molybdändisulfid

Bei MoS_2 gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, ein vollständig durchreagiertes Präparat zu erhalten. Dementsprechend blieb auch der Europiumgehalt gering. Er lag maximal bei 0,2 Eu zu 1 MoS_2. Auch hier konnte die Aufnahme von NH_3 quantitativ nachgewiesen werden.

Trotz der unvollständigen Umsetzung waren die Präparate pyrophor und zersetzten sich mit H_2O und Säuren unter lebhafter H_2-Entwicklung und Rückbildung von MoS_2.

Europium-Molybdändiselenid

Zum Unterschied von MoS_2 reagiert $MoSe_2$ außerordentlich schnell mit der Europiumlösung. Zwei röntgenographisch einheitliche Präparate ergaben folgende Zusammensetzung: $Eu_{0,72}MoSe_2(NH_3)_{0,4}$.

Die Verbindungen waren matt schwarz und reagierten entsprechend ihrem hohen Europiumgehalt außerordentlich lebhaft an der Luft. Mit H_2O und Säuren wurde unter stürmischer H_2-Entwicklung $MoSe_2$ zurückgebildet.

Europium-Molybdänditellurid

Auch $MoTe_2$ setzt sich mit der Lösung von Europium in flüssigem NH_3 um. Die Zusammensetzung von 4 Präparaten ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 6

Europium-Molybdänditelluridverbindungen

I	$Eu_{0,18}(MoTe_2)(NH_3)_{0,18}$
II	$Eu_{0,28}(MoTe_2)(NH_3)_{0,21}$
III	$Eu_{0,33}(MoTe_2)(NH_3)_{0,28}$
IV	$Eu_{0,40}(MoTe_2)$ NH_3 wurde nicht bestimmt

Präparat I enthielt noch nicht umgesetztes $MoTe_2$. Die hier beträchtlich streuenden Werte für den Europiumgehalt in den röntgenographisch einheitlichen Präparaten II, III und IV sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß beim Auswaschen mit flüssigem NH_3 das eingelagerte Europium wieder abgegeben wird.

Die Eigenschaften entsprechen denen der anderen Eu-MeX_2-

Verbindungen.

Europium-Wolframdisulfid

Auch mit WS_2 wurden mehrere Reaktionsprodukte erhalten, die nicht vollständig durchreagiert hatten. Für drei homogene Präparate ergab die Analyse folgende Werte:

V	$Eu_{0,50}(WS_2)\ NH_3$	wurde nicht bestimmt
VI	$Eu_{0,51}(WS_2)\ NH_3$	wurde nicht bestimmt
VII	$Eu_{0,50}(WS_2)\ (NH_3)_{0,6}$	

Maximal werden also auf 1 WS_2 recht genau 0,5 Eu aufgenommen. Das Verhältnis Eu : NH_3 beträgt, wie auch einige hier nicht aufgeführte Analysen an europiumärmeren Präparaten ergaben, annähernd 1 : 1.

Das pyrophore Europiumwolframdisulfid wird durch H_2O und Säuren unter H_2-Entwicklung und quantitativer Rückbildung von WS_2 zersetzt.

Europium-Wolframdiselenid

Wolframselenid reagierte wieder nur sehr langsam mit der Europiumlösung. Wie bei MoS_2 gelang es auch hier nicht ein von nicht umgesetztem WSe_2 freies Präparat zu erhalten. Die Zusammensetzung der europiumreichsten Verbindung ergab sich zu $Eu_{0,3}WSe_2(NH_3)_{0,3}$.

In den Eigenschaften entsprach die Verbindung den übrigen Eu-MeX_2-Verbindungen.

6. Übersicht über die erhaltenen Verbindungen

Sämtliche der untersuchten Dichalkogenide geben mit Europium in flüssigem NH_3 Einlagerungsverbindungen, die sich durch ihre Eigenschaften und ihr Röntgendiagramm deutlich von den Ausgangsdichalkogeniden unterscheiden. Allerdings verläuft die Reaktion mit Europium bedeutend langsamer als mit den Alkalimetallen. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich die Ursache dafür, daß es in mehreren Fällen nicht gelungen ist, vollkommen durchreagierte Präparate zu erhalten.

Tabelle 7 liefert eine Zusammenstellung der europiumreichsten Eu-MeX_2-Verbindungen, welche erhalten werden konnten.

Tabelle 7

Eu-MeX_2-Verbindungen

$Eu_{0,42}\ TiS_2\ (NH_3)_{0,4}$
$Eu_{0,30}\ NbS_2\ (NH_3)_{0,3}$
$Eu_{0,6}\ TaS_2\ (NH_3)_{0,6}$
$Eu_{0,23}\ MoS_2\ (NH_3)_{0,2}$
$Eu_{0,72}\ MoSe_2\ (NH_3)_{0,4}$
$Eu_{0,40}\ MoTe_2\ (NH_3)_{0,4}$
$Eu_{0,5}\ WS_2\ (NH_3)_{0,5}$
$Eu_{0,33}\ WSe_2\ (NH_3)_{0,3}$

Die Zusammenstellung der europiumreichsten Einlagerungsverbindungen weist für die verschiedenen Dichalkogenide starke Schwankungen auf. Sehr wahrscheinlich ist der Grund darin zu

suchen, daß es nicht in allen Fällen gelungen ist vollkommen zur Reaktion gekommene Präparate zu erhalten, denn es ist nicht recht einzusehen, warum beim Molybdän das Selenid bedeutend mehr Europium als das Sulfid aufnimmt, während beim Wolfram die Verhältnisse genau umgekehrt liegen. Tatsächlich ließ sich auch, wie bereits erwähnt, in den Reaktionsprodukten von MoS_2 und WSe_2 röntgenographisch noch nicht umgesetztes Metalldichalkogenid nachweisen. Das Verhältnis Eu : MeX_2 dürfte für den durchreagierten Anteil bei 0,5 bis 0,6 Eu auf 1 MeX_2 liegen und damit etwa dem Verhältnis bei den Alkalidichalkogeniden entsprechen.

Bemerkenswert ist, daß $MoTe_2$ eine Einlagerungsverbindung mit gelöstem Europium bildet, weil nämlich das Tellurid mit Kalium in flüssigem NH_3 unter Abscheidung von Molybdän und Bildung von Kaliumtellurid reagiert. Daraus ersieht man, daß für die Reaktionsfähigkeit bzw. für den Reaktionsverlauf das in der Lösung vorhandene Kation eine Rolle spielt.

Alle Europium-Dichalkogenidverbindungen enthalten noch NH_3 gebunden. Die analytisch gefundenen NH_3-Mengen sind nicht etwa nur adsorptiv gebunden. Sie stammen sicher auch nicht von beigemengtem $Eu(NH_2)_2$, denn zahlreiche Analysen haben immer wieder annähernd das gleiche Ergebnis 1 Eu : 1 NH_3 ergeben. Für die Annahme, daß NH_3 in das Gitter eingebaut ist spricht ferner die Größe des Schichtabstandes.

III Röntgenographische Untersuchungen

Die Debyeogramme der zunächst untersuchten Ausgangsprodukte (Graphit, MeX_2) zeigten sehr geringe Untergrundschwärzung und bis auf einen Fall (MoS_2) scharfe Linien. Die Dublettstruktur der höheren Interferenzen (van Arkel - Aufspaltung) sprach für eine sehr vollkommene Gitterordnung der Kristalle.

Nach der Umsetzung mit den Metall-Lösungen in flüssigem NH_3 konnte auf den Debyeogrammen der Reaktionsprodukte eine selektive Verschiebung der Interferenzen beobachtet werden. Besonders die Interferenzen an den Netzebenen parallel zu den Schichten erfuhren eine auffallende Verschiebung gegen kleinere Beugungswinkel. Diese Erscheinung deutet auf eine eindimensionale Quellung der Wirtsgitter. Je nach der Art des umgesetzten Metalls bewirkte die innerkristalline Stoffaufnahme eine spezifische diskontinuierliche Vergrößerung der c-Achse der Ausgangsprodukte.

1. Metallammingraphitverbindungen

Sämtliche Debyeogramme der erhaltenen Me-Graphitverbindungen konnten hexagonal indiziert werden. Aus den Aufnahmen wurden die a-Achse und die c-Achse unter besonderer Berücksichtigung der höheren Interferenzen bestimmt.

Berylliumammingraphit

Die Röntgenbilder der Präparate II und III zeigten geringe Untergrundschwärzung, sowie an ihrer Textur leicht erkennbare (001)-Interferenzen. Die Indizierung der Aufnahmen bringt Tabelle 8.

Das Diagramm von Präparat I wies neben den Linien, welche auch auf den Röntgenbildern von II und III zu sehen waren noch weitere Schwärzungsringe auf. Wahrscheinlich handelt es sich dabei jedoch um Interferenzen, die von beigemengten Verunreinigungen (Ammonolyseprodukte des Elektrolyten) herrühren.

Tabelle 8

Debyeogramm von Berylliumammingraphit

Debye - Sherrer - Aufnahme Cu_{K_α} -Strahlung
hexagonal a = 2,47 Å c = 12,24 Å a/c = 4,97

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
003	sst	36,1	35,7
004	sst	62,7	63,4
100	mst	129,6	129,5
101	s	133,7	133,5
102	st	145,2	145,2
103	ss	165,4	165,2
007	s	195,6	194,5
105	sss	229,1	228,6
008	sss	254,5	254,0
110	st	389,2	389,2
113	mst	426,0	425,0
114	mst	452,0	452,6
202	mst	533,1	532,9

Wie bei allen bisher untersuchten Graphitverbindungen ist die hexagonale a-Achse des C-Gitters praktisch unverändert geblieben. Daraus folgt, daß das C-Sechsecknetz bei der Einlagerung von Beryllium unverändert erhalten bleibt.

Der für die Identitätsperiode gefundene Wert läßt sich wie folgt aufteilen:

$$12{,}24\ \text{Å} = 2 \cdot 3{,}35\ \text{Å} + 5{,}54\ \text{Å}$$

3,35 Å beträgt der senkrechte Abstand der Schichten im ungestörten Graphitgitter. Es ist also jede 3. Schichtlücke des Graphitgitters um 2,19 Å auf 5,54 Å aufgeweitet.

Da das Diagramm keinerlei Interferenzen zeigt, die eine Überstruktur in Richtung der hexagonalen a-Achse andeuten, muß die Identitätsperiode für die Berylliumatome in der a-Achse ebenso groß sein, wie die des C-Gitters. Die Strukturaufklärung der Alkaligraphitverbindungen hat ergeben, daß die eingelagerten Metallatome Plätze über und unter den Mitten der C-Sechsecknetze einnehmen.

Nimmt man an, daß über jedem C-Sechseck ein Be^{2+}-Ion liegt, so ergibt sich für das Verhältnis Be : C benachbarter Schichten ein Wert von 1 : 2. Da hier eine 3. Stufe mit die C-Schichten auf eine Be-Schicht vorliegt, beträgt die Idealzusammensetzung von Berylliumgraphit C_6Be, was mit den analytischen Werten in guter Übereinstimmung steht.

Bei der Untersuchung sämtlicher Alkaligraphitverbindungen (2), (18) wurde festgestellt, daß sich bei der Einlagerung eine basisparallele Verschiebung der C-Schichten in der Weise vollzieht, daß beiderseits der Schicht des eingelagerten Metalls die C-Ebenen identische Lagen einnehmen. (In reinem Graphit befindet sich erst die übernächste Netzebene in identischer Lage). Eine analoge Neuorientierung der C-Schichten findet auch bei der Einlagerung von Beryllium in Graphit statt. Sämtliche (10l)-Interferenzen[+] ließen sich mit dem einfachen

---

Anmerkung:

[+] Die (10l)-Interferenzen geben über die Lage der C-Netzebenen zueinander Auskunft.

Wert für I_c indizieren. Abb. 3 zeigt im Schnitt schematisch die Schichtenfolge.

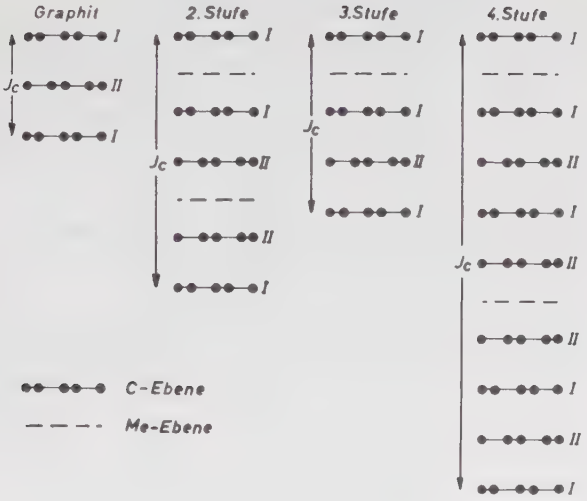


Abb. 3 Schichtenfolge von Graphit-Einlagerungsverbindungen (Schema)

Zur Prüfung des Strukturvorschlages wurden Intensitätsberechnungen für die (001)- und die (101)-Interferenzen durchgeführt. Die Werte in Tabelle 9 lassen erkennen, daß die berechneten Werte mit den visuell geschätzten Intensitäten sehr gut übereinstimmen. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten kein zwingender Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Lagen der Berylliumatome ist. Der Beitrag der Berylliumatome zum Gesamtbetrag der Strukturfaktoren ist auf Grund des geringen Streuvermögens von Beryllium nur sehr gering.

Abb. 4 bringt eine Darstellung des Beryllium-Graphitgitters.

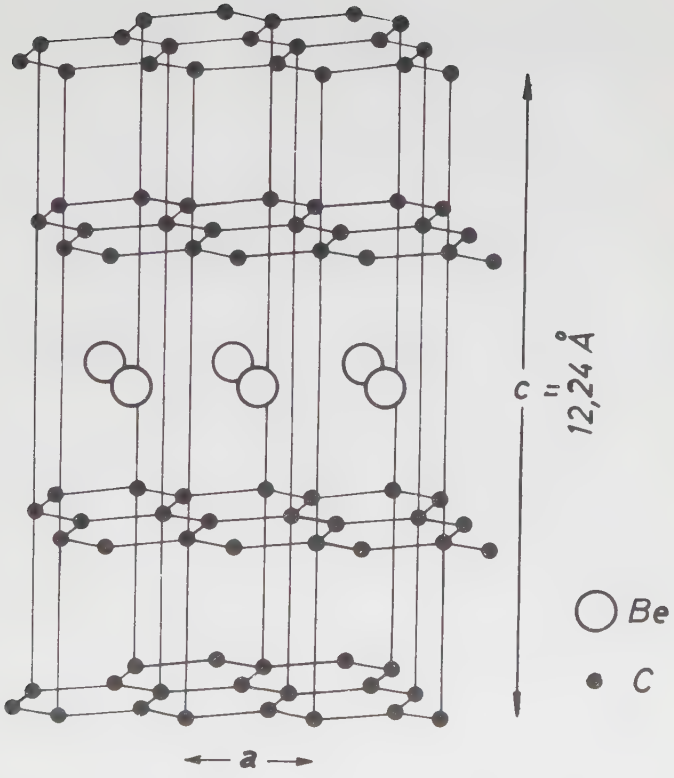
Tabelle 9

Linienintensitäten von C_6Be

hkl	$I \cdot 10^3$ ber.	$I_{gef.}$	hkl	$I \cdot 10^3$ ber.	$I_{gef.}$
001	18,7	-	100	2,0	mst
002	10,1	diffus	101	0,9	s
003	22,6	sst	102	9,5	st
004	30,6	sst	103	1,3	s
005	0,6	-	104	0,5	-
006	0,0	-	105	0,7	sss
007	1,8	s	106	1,4	diffus
008	0,7	sss	107	0,6	diffus
009	0,2	-	108	0,1	-
0010	0,1	-	109	0,2	-

Bei der Berechnung der Linienintensitäten wurden der Strukturfaktor, der Polarisationsfaktor, der Lorentzfaktor, der Flächenhäufigkeitsfaktor, sowie geometrische Faktoren berücksichtigt.

Anmerkung:
Für die Durchführung der Rechnung danke ich Herrn Dr.D.Babel herzlich. Ebenso möchte ich Herrn Niethammer für die Einrichtung des Strukturfaktorenprogramms, sowie dem Mathematischen Institut, das Rechenzeit und den Siemensrechner 2002 der DFG zur Verfügung stellte, an dieser Stelle Dank sagen.



Kristallstruktur
von BeC_6

Abb. 4

Aluminiumammingraphit

Die Röntgenbilder sämtlicher Präparate waren identisch. Sie zeigten erhöhte Untergrundschwärzung und waren nicht sehr linienreich. Die in Tabelle 10 wiedergegebene Indizierung gelang nur mit dem doppelten Wert von I_c, wie er sich aus den (001)-Interferenzen errechnete.

Tabelle 10

Debyeogramm von Aluminiumammingraphit

Debye - Sherrer - Aufnahme Cu_{K_α} -Strahlung
hexagonal a = 2,47 Å c = 2·16,00 Å c/a = 2·6,48

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
008	st	36,4	37,1
0010	ssst	58,5	58,0
0012	sss	83,0	83,6
100	sst	130,2	129,5
101			130,1
102	s	132,0	131,8
105	s	144,0	144,0
1010	ss	188,1	187,5
0020	ss	232,0	232,0
110	st	389,2	389,2

Wie aus der Indizierung hervorgeht, ist die hexagonale a-Achse der Verbindung praktisch gleich groß wie die a-Achse von Graphit. Hieraus folgt, daß auch bei der Einlagerung von Aluminium das C-Sechsecknetz unverändert erhalten bleibt.

Der für die Identitätsperiode in Richtung der c-Achse gefundene Wert läßt sich wie folgt aufteilen:

$$2 \cdot 16{,}00 \text{ Å} = 2(3 \cdot 3{,}35 \text{ Å} + 5{,}95 \text{ Å})$$

Die Einlagerung führte somit zu einer Aufweitung der jeweils 4. Schichtenlücke des Graphitgitters um 2,6 Å auf 5,95 Å.

Da die Indizierung der Interferenz (105) nur mit dem doppelten Wert für I_c, wie er sich aus den (001)-Interferenzen errechnete, gelingt, dürfte wie bei der Bildung der Alkali-Graphitverbindungen auch die Einlagerung von Aluminium von basisparallelen Verschiebungen der C-Schichten begleitet werden (vgl. Be-Graphit). Wie Abb. 3 zeigt, führt die Neuorientierung der C-Schichten dazu, daß bei einer 4. Reaktionsstufe erst die übernächste Schichtenfolge wieder identisch zu liegen kommt.

Die Röntgenaufnahmen von Aluminiumgraphit zeigen keinerlei Interferenzen, die eine Überstruktur in Richtung der hexagonalen a-Achse andeuten. Es ist daher wahrscheinlich, daß ähnlich wie bei Berylliumgraphit die Metall-Ionen der eingelagerten Aluminiumschicht Plätze über und unter den C-Sechseckmitten besetzen. Wird angenommen, daß die Al^{3+}-Ionen über sämtlichen C-Sechseckmitten zu liegen kommen, so ergibt sich für eine 4. Stufe die Idealzusammensetzung C_8Al, was gut mit den analytischen Werten übereinstimmt.

Der Strukturvorschlag wurde durch Intensitätsberechnungen für die (001)- und (101)-Interferenzen geprüft (vgl. Anmerkung S. 32). Die in Tabelle 11 aufgeführten Werte lassen erkennen, daß die berechneten Werte gut mit den gefundenen, visuell geschätzten Schwärzungsintensitäten übereinstimmen. Allerdings muß auch hier darauf hingewiesen werden, daß auf Grund des geringen Streuvermögens der Al^{3+}-Ionen die Übereinstimmung der Werte in Tabelle 9 kein zwingender Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Lagen der Al^{3+}-Ionen ist.

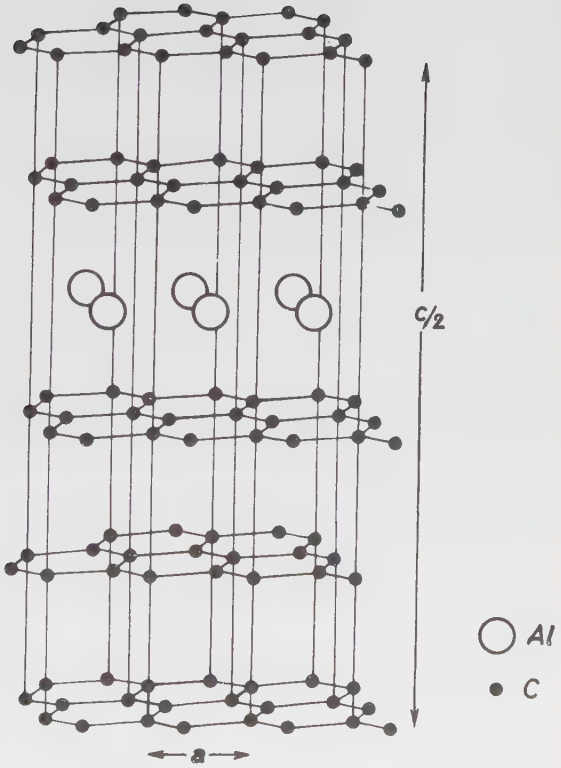
Abb. 5 bringt eine Darstellung des Kristallgitters von Aluminiumgraphit.

Tabelle 11

Linienintensitäten von C_8Al

hkl	$I \cdot 10^3$ ber.	$I_{gef.}$	hkl	$I \cdot 10^3$ ber.	$I_{gef.}$
002	62,0		100	55,3	sst
004	5,9	-	101	1,9	
006	0,3	-	102	12,7	s
008	18,0	st	103	2,9	-
0010	408,0	ssst	104	11,3	-
0012	15,0	sss	105	23,2	s
0014	3,4	-	106	9,0	-
0016	0,5	-	107	0,1	-
0018	2,5	-	108	5,3	-
0020	18,6	ss	109	0,4	-
			1010	22,5	ss

Bei der Berechnung der Linienintensitäten wurden der Strukturfaktor, der Polarisationsfaktor, der Lorentzfaktor, der Flächenhäufigkeitsfaktor, sowie geometrische Faktoren berücksichtigt.



Kristallstruktur
von Al_2C_{16}

Abb. 5

Europiumammingraphit

Die Debyeogramme der am Vakuum getrockneten Europiumgraphitverbindungen waren einander sehr ähnlich. Neben wenigen starken Interferenzen erschien eine Anzahl weiterer Linien. Diese waren jedoch nur wenig intensiv und hoben sich kaum vom Untergrund der Aufnahme ab. Eine Indizierung der Diagramme gelang nur unvollständig. Dies führte zur Vermutung, daß sich zum Zeitpunkt der Aufnahme das Präparat bereits verändert hatte, wenngleich am Aussehen der Kristalle keine Veränderung beobachtet werden konnte. Auch eine Röntgenaufnahme bei -20°C an Präparaten, die nicht über diese Temperatur erwärmt worden waren, führte zu keiner Verbesserung der Diagramme.

Sehr aufschlußreich war jedoch ein Debyeogramm, das von Europiumgraphit unter flüssigem NH_3 erhalten wurde. Es zeigt neben einem Flüssigkeitsring sehr deutlich zwei durch Textur ausgezeichnete Linien, die ohne Zweifel (001)-Interferenzen sind. Ihre Indizierung wird in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle 12

Europiumammingraphit unter flüss. NH_3

Debye - Sherrer - Aufnahme Cu_{K_α} -Strahlung
hexagonal $c = 9{,}8$ Å

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	st	24,7	24,7
004	st	55,7	55,7

Die aus der Aufnahme ermittelte Identitätsperiode läßt sich wie folgt aufteilen.

$$9{,}8\ \text{Å} = 3{,}35\ \text{Å} + 6{,}45\ \text{Å}$$

Europium wird demnach in jede 2. Schichtenlücke des Graphitgitters eingelagert und bewirkt eine Aufweitung des Schichtenabstandes um 3,01 Å auf 6,45 Å.

Leider enthielt das Debyeogramm des unter flüssigem NH_3 aufgenommenen Europiumgraphit keine Interferenzen aus denen die a-Achse der Verbindung bestimmt werden konnte. Doch fand sich auf den übrigen Diagrammen die unveränderte (II0)-Interferenz des Graphitgitters. Es darf daher angenommen werden, daß bei der Bildung von Eu-Graphit die C-Netzebenen unverändert erhalten bleiben.

Da die bisherige Strukturermittlung sich nur auf eine sehr knappe Auskunft der erhaltenen Röntgenaufnahmen stützt, wurde eine orientierende Dichtemessung an einem vollkommen zur Reaktion gekommenen Präparat durchgeführt. Ein Vergleich der experimentell gefundenen Dichte mit der Röntgendichte sollte ermöglichen die Richtigkeit der ermittelten Gitterkonstanten zu prüfen.

Die Dichtebestimmung wurde pyknometrisch an $C_{17,5}Eu(NH_3)_{3,1}$ vorgenommen. Als Pyknometerflüssigkeit diente Oktan. Bei 22,2°C betrug die gemessene Dichte

$$d_{exp.} = 2{,}87\ g/cm^3$$

Die Röntgendichte wurde für eine hexagonale Zelle mit den Parametern a = 2·2,46 Å und c = 9,8 Å nach folgender

Formel berechnet

$$d_{\text{rönt.}} = \frac{n \cdot G \cdot m_H}{V}$$

n = 1 (Zahl der Formeleinheiten $Eu_{0,915}C_{16}(NH_3)_{2,83}$)
G = 379 (Gewicht der Formeleinheiten)
V = 206 Å (Volumen der Zelle)
$m_H = 1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g (Masse eines H-Atoms)

Es ergab sich der Wert

$$d_{\text{rönt.}} = 3{,}04 \text{ g/cm}^3$$

Aus der befriedigenden Übereinstimmung der Werte geht mit Sicherheit hervor, daß Europiumgraphit als 2. Stufe vorliegt.

Eine Angabe über die Lage der eingelagerten Europiumatome kann nicht gemacht werden. Die Berechnung der Linienintensitäten ist wegen der Linienarmut der erhaltenen Diagramme wertlos. Es mag jedoch erwähnt werden, daß die Europiumatome möglicherweise Gitterplätze über jeder zweiten Sechseckmitte (vgl. Abb. 6) einnehmen, was die Idealzusammensetzung $C_{16}Eu$ ergeben würde.

Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen an Metallammingraphitverbindungen

Bei der röntgenographischen Untersuchung erwiesen sich Berylliumgraphit, Aluminiumgraphit und Europiumgraphit als Einlagerungsverbindungen. Tabelle 13 bringt die Ergebnisse der Strukturermittlungen.

Tabelle 13

Metallammingraphitverbindungen

Verbindungen	Gitter	Gitterkonst.in Å a	c	Stufe	Vergrößerg.d. Schichtabst.
Be-Graphit	hex.	2,47	12,24	3.	2,19 Å
Al-Graphit	hex.	2,47	2·16,00	4.	2·2,60 Å
Eu-Graphit	hex.	2,46 oder 2·2,46	9,8	2.	3,10 Å

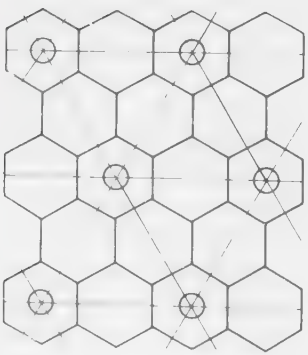
Aus der Übersicht geht hervor, daß die Vergrößerung des C-Schichtenabstandes mit wachsender Größe der eingelagerten Metallatome (Be < Al < Eu) zunimmt. Da jedoch in den jeweiligen Graphitverbindungen die Aufweitung stets größer ist als der Atomdurchmesser des eingelagerten Metalls, muß angenommen werden, daß auch die miteingelagerten NH_3-Moleküle wesentlich zur Vergrößerung des C-Schichtenabstandes in Richtung der c-Achse beitragen.

Bemerkenswert erscheint, daß die Menge des in einer Schichtenlücke eingelagerten Metalls nicht kontinuierlich mit wachsendem Radius der Metalle Be, Al, Eu abnimmt. Wie bereits erwähnt beträgt das Me : C-Verhältnis benachbarter Schichten sowohl für Berylliumgraphit als auch für Aluminiumgraphit 1 : 2, während es für Europiumgraphit recht genau bei 1 : 8 liegt. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Menge des eingelagerten Metalls vor allem davon abhängt, wieviele Gitterplätze über den C-Sechseckmitten besetzt werden können. Wegen ihrer geringen Größe können die Beryllium- und Aluminiumionen über sämtlichen Kohlenstoff-Sechseckmitten zu liegen kommen. Dagegen ist eine entsprechende Orientierung des eingelagerten Europiums auf Grund der Größe der Europiumionen ausgeschlossen. Nimmt man an, daß die Europiumionen nur Plätze über jedem zwei-

ten C-Sechsecknetz (vgl. Abb. 6) einnehmen, so ergibt sich tatsächlich eine Packung, bei der das Me : C-Verhältnis für benachbarte Schichten 1 : 8 beträgt.

Die Annahme einer bevorzugten Orientierung der Metallionen über den Mitten von C-Sechsecken wird durch die beschriebenen basisparallelen Verschiebungen der C-Schichten unterstützt. Wie Abb. 3 zeigt, bewirkt die Verschiebung einer C-Schicht um die Länge einer C-Sechseckkante, daß die C-Netzebenen beiderseits der Schicht des eingelagerten Metalls identisch zu liegen kommen und somit also besonders ausgezeichnete Gitterplätze entstehen. Solche basisparallelen Verschiebungen wurden mit Sicherheit bei Berylliumgraphit und Aluminiumgraphit festgestellt. Bei Europiumgraphit war das erhaltene Diagramm zu linienarm als daß eine Aussage gemacht werden könnte. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch hier eine entsprechende Orientierung der Schichten erfolgt.

Der Ammoniakgehalt der Verbindung steht in deutlicher Beziehung zur Raumerfüllung der Schichtenlücken durch die eingelagerten Metallatome. Während in den metallreichen Beryllium- und Aluminiumgraphitverbindungen die dichte Packung der Beryllium- bzw. Aluminiumatome die Aufnahme größerer NH_3-Mengen nicht zuläßt, ist in den Europiumgraphitverbindungen der Einbau von 3 Molekülen NH_3 pro 1 Eu durchaus möglich (Abb. 6).



Projektion der Eu-Atome auf die C-Netzebenen

Abb. 6

2. Europiumammin-Dichalkogenidverbindungen

Die röntgenographisch untersuchten Ausgangsverbindungen (MeX_2) kristallisieren hexagonal oder rhomboedrisch. Bis auf das sehr linienreiche Diagramm von TaS_2 ließen sich die Röntgenaufnahmen sämtlicher Präparate eindeutig indizieren. Tabelle 22 gibt die aus den Debyeogrammen ermittelten Gitterkonstanten a und c im Vergleich mit den Literaturwerten wieder. Die Übereinstimmung ist gut.

Die Schwierigkeit einer genauen Indizierung des TaS_2-Diagramms ist darauf zurückzuführen, daß im Gegensatz zu den übrigen Systemen "Metall-Chalkogen" das System "Tantal-Schwefel" sehr kompliziert ist. Den von J e l l i n e k (19) durchgeführten Untersuchungen ist zu entnehmen, daß neben 5 verschiedenen Phasen der Zusammensetzung TaS_2 noch drei weitere vorkommen, deren Tantalgehalt etwas höher liegt. Bei der Herstellung von Tantalsulfid durch Synthese aus den Elementen entstehen alle Phasen nebeneinander, woraus sich der Linienreichtum des Diagramms erklärt.

Ausgangsprodukt für die Umsetzungen war ein Präparat, das vor allem die rhomboedrische Phase $Ta_{1+x}S_2$ enthielt. Sie entspricht dem von H ä g g (20) beschriebenen γ-TaS_2.

Das Diagramm von MoS_2 ließ sich hexagonal indizieren, doch zeigten sich neben scharfen Linien stets breite verschwommene (101)-Interferenzen. Diese selektive Linienverbreiterung kann auf Arnfeldstrukturen (Stapelungsfehler), Wechselstrukturen, oder Gitterverbiegungen systematischer Art zurückzuführen sein. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Darstellung von MoS_2 ein geringer Anteil des Präparates rhomboedrisch kristallisiert und Wechselstrukturen bedingt.

Erwähnt sei noch, daß das verwandte NbS_2 aus der hexagonalen Hochtemperaturmodifikation (21) bestand, die bei der Darstellung des Präparates durch Abschrecken erhalten wurde.

Die Röntgendiagramme der Umsetzungsprodukte waren gegenüber den Debyeogrammen der Dichalkogenide stark verändert. Sie zeigten viele Linien bei geringer Untergrundschwärzung. Sämtliche Aufnahmen konnten hexagonal indiziert werden. Aus den Diagrammen wurden die a-Achse und die c-Achse unter besonderer Berücksichtigung der höheren Interferenzen bestimmt. Die Tabellen 14 bis 21 bringen die Indizierung der erhaltenen Debyeogramme. In Tabelle 22 sind die für die jeweiligen Verbindungen ermittelten Gitterkonstanten aufgeführt.

Tabelle 14

Debyeogramm von Eu - TiS_2

Debye - Sherrer - Aufnahme Cu_{K_α} -Strahlung
hexagonal a = 3,41 Å c = 18,24 Å c/a = 5,34

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	st	7,1	7,15
004	mst	28,8	28,6
006	s	65,3	64,4
101	mst	72,3	69,8
102			75,1
103	s	84,1	84,0
104	mst	96,3	96,6
008	s	114,7	114,5
107	s	132,8	132,3
0010	s	178,6	178,3
112	mst	211,8	211,2
109			212,7
1010	s	247,7	247,0
0012	mst	258,6	257,2
1011	mst	283,4	284,0

Der Indizierung von Eu-TiS_2 liegt das Debyeogramm des Präparates IV zugrunde. Die Röntgenaufnahmen der übrigen Reaktionsprodukte zeigen weniger scharfe und oft nur schwer indizierbare Linien.

Tabelle 15

Debyeogramm von Eu - NbS_2

Debye - Sherrer - Aufnahme Cu_{K_α} -Strahlung
hexagonal a = 3,34 Å c = 17,92 Å c/a = 5,35

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	st	7,4	7,4
004	mst	29,6	29,5
100	st	72,4	70,7
101			72,5
102	s	77,8	78,1
103	s	87,0	87,3
104	st	100,1	100,2
008	st	118,1	118,1
106	st	137,3	137,2
107	ss	161,0	161,1
0010	ss	184,6	184,5
110	st	212,5	212,5
109	s	219,0	219,8
112			219,9
113	mst	229,1	229,1
0012	mst	265,3	265,7
116	mst	279,2	278,9
200	s	283,2	282,8
0016	mst	472,1	472,0
1112	s	478,2	478,2

Tabelle 16

Debyeogramm von Eu-TaS_2

Debye - Sherrer - Aufnahme Cu_{K_α} -Strahlung
hexagonal a = 3,33 Å c = 18,08 Å c/a = 5,43

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	st	7,3	7,3
004	st	29,3	29,1
	mst	40,4	
	s	61,8	
006	s	66,1	65,7
100	st	73,6	71,5
101			73,3
103	s	88,4	87,9
104	st	101,0	100,6
008	mst	117,0	116,5
105			117,1
106	st	137,9	137,2
107	s	160,3	160,7
0010	mst	182,0	182,1
108	mst	188,9	188,5
110	sst	214,6	214,6
112	sst	221,9	221,9
114	mst	243,2	243,7
0012	mst	262,2	262,3
116	s	280,8	280,3
201	mst	287,9	287,8
117	ss	303,8	303,8
205	mst	331,8	331,6
206	mst	352,1	351,7

Tabelle 17

Debyeogramm von Eu - MoS_2

Debye - Sherrer - Aufnahme $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung
hexagonal a = 3,19 Å c = 18,48 Å c/a = 5,79

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	st	7,0	6,9
004	st	27,8	27,7
100	st	78,8	78,1
102	st	85,5	85,7
103	s	94,5	94,4
104	st	106,5	106,4
105	s	123,8	122,1
106	st	140,9	141,0
0010	s	173,3	173,2
108	st	190,1	189,6
110	st	233,6	233,6
112	st	239,5	240,5
0012	s	248,5	249,0
202	s	318,2	318,2
204	mst	338,9	339,0
206	mst	373,1	373,5

Sämtliche Interferenzen erscheinen im Debyeogramm scharf. Daraus geht hervor, daß die Einlagerungsverbindung gegenüber der Ausgangssubstanz MoS_2 eine vollständigere Ordnung aufweist.

Tabelle 18

Debyeogramm von $Eu\text{-}MoSe_2$

Debye - Sherrer - Aufnahme $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung
hexagonal a = 3,31 Å c = 19,31 Å c/a = 5,83

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	st	6,4	6,4
006	s	57,3	57,2
101	mst	74,1	74,0
103	s	86,9	86,8
104	st	98,1	97,9
008	s	100,2	101,8
105	ss	112,5	112,2
106	st	130,2	129,7
0010	s	159,0	159,0
108	ss	174,6	174,3
109	ss	201,9	201,5
110	st	217,5	217,5
0012	mst	229,8	229,0

Tabelle 19

Debyeogramm von Eu-$MoTe_2$

Debye - Sherrer - Aufnahme $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung
hexagonal a = 3,55 Å c = 20,37 Å c/a = 5,74

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	st	5,8	5,7
006	mst	51,4	51,3
101	st	63,9	63,5
102	s	68,7	68,3
103	s	76,0	75,5
104	st	86,0	85,4
008	s	91,4	91,3
106	st	114,1	113,9
0010	s	142,5	142,5
108	s	153,9	153,9
109	ss	178,6	178,1
110	st	188,1	188,0
112	st	193,5	193,7
113	s	200,5	200,8
116	ss	239,5	239,5
200	ss	250,6	251,0
204	ss	273,8	273,8
206	st	302,2	302,2
119			303,5
300	st	577,3	576,5
304	st	625,1	625,3
218	mst	644,5	643,7

Tabelle 20

Debyeogramm von Eu-WS_2

Debye - Sherrer - Aufnahme $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung
hexagonal a = 3,163 Å c = 18,73 Å c/a = 5,93

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	sst	6,7	6,7
004	sst	26,9	26,9
006	mst	61,0	60,5
101	st	80,7	80,6
102	st	85,6	85,6
103	ss	94,5	94,5
104	mst	106,0	105,8
008	mst	109,2	109,2
105	s	121,5	120,9
106	st	139,1	139,3
107	s	161,6	161,2
0010	mst	169,3	168,2
108	s	188,1	188,1
109	s	215,3	215,3
110	st	236,5	236,5
0012	st	242,6	242,0
112			243,2
114	s	262,9	262,9
116	s	296,6	296,9
0014	mst	329,0	329,0
0018	st	545,3	545,0

Tabelle 21

Debyeogramm von Eu-WSe_2

Debye - Sherrer - Aufnahme $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung
hexagonal a = 3,294 Å c = 19,32 Å c/a = 5,87

hkl	Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^3$ ber.
002	st	6,4	6,4
004	mst	25,8	25,4
101	st	74,6	74,4
103	mst	87,4	87,1
008	mst	101,7	101,8
106	mst	129,6	130,0
0010	mst	159,0	159,0
109	s	201,9	201,8
110	st	219,0	219,0
112	st	225,5	225,4
0012	s	229,1	229,0
201	s	293,4	293,6
0014	s	311,1	311,8
205	mst	326,6	326,6

Tabelle 22

Gitterkonstanten der Dichalkogenide (MeX_2) und der Eu-MeX_2-Einlagerungsverbindungen

Verbindung		Gitterkonst. a(Å)	c(Å)	Vergrößerung des Schichtenabst.(Å)
TiS_2	Hägg (20)	3,39	5,70	
	eig. Werte	3,39	5,68	
Eu-TiS_2		3,41	18,24	3,4
NbS_2	Jellinek (21)	3,31	11,89	
	eig. Werte	3,31	11,89	
Eu-NbS_2		3,34	17,92	3,0
TaS_2	Jellinek (19)	3,31	18,2	
	eig. Werte	3,31	18,24	
Eu-TaS_2		3,33	18,08	3,0
MoS_2	van Arkel (22)	3,15	12,25	
	eig. Werte	3,16	12,25	
Eu-MoS_2		$3,18_5$	18,48	3,1
$MoSe_2$	Grams (23)	3,29	12,93	
	eig. Werte	3,28	12,93	
Eu-$MoSe_2$		3,31	19,31	3,2
$MoTe_2$	Grams (23)	$3,51_7$	13,95	
	eig. Werte	$3,52^7$	13,95	
Eu-$MoTe_2$		3,55	20,37	3,3
WS_2	Ehrlich (24)	$3,14_8$	12,33	
	eig. Werte	$3,15^8$	12,34	
Eu-WS_2		3,16	18,73	3,2
WSe_2	Glemser (25)	3,29	12,97	
	eig. Werte	3,28	12,97	
Eu-WSe_2		3,29	19,32	3,2

Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen an Europiumammin-Dichalkogenidverbindungen

Wie aus den Tabellen 14 bis 22 hervorgeht, bleibt bei der Einlagerung die a-Achse der umgesetzten MeX_2-Verbindungen praktisch erhalten. Die geringfügigen Vergrößerungen liegen alle innerhalb der Fehlergrenze. Es darf daher angenommen werden, daß bei den Umsetzungen die XMeX-Schichtpakete keine Veränderung erfahren.

Dagegen vergrößert sich die c-Achse der Dichalkogenide bei der Einlagerung beträchtlich. Tabelle 22 zeigt, daß die Vergrößerung des Schichtenabstandes (Aufweitung) 3,0 bis 3,4 Å beträgt. Sie scheint etwas von der Art der umgesetzten Dichalkogenidverbindungen abzuhängen, wie die Reihe $EuMoS_2$ (3,1 Å), $EuMoSe_2$ (3,2 Å), $EuMoTe_2$ (3,3 Å) erkennen läßt.

Im Unterschied zu den Metallgraphitverbindungen wurde bei keinem der Präparate eine stufenweise Einlagerung festgestellt. Ein nicht ausreichendes Angebot an gelöstem Europium während der Reaktion führte zu einem Gemisch aus nicht umgesetztem Dichalkogenid und der Einlagerungsverbindung ($Eu\text{-}MeX_2$).

Auf keinem der Diagramme konnten Überstrukturinterferenzen in Richtung der hexagonalen a-Achse festgestellt werden. Es ist daher nicht möglich Aussagen über die Lage der Europiumatome im Gitter zu machen.

IV Magnetische Messungen

1. Methode

Die magnetischen Messungen wurden nach der Zylindermethode von G o u y bei 5 Feldstärken und mehreren Temperaturen (85°K, 195°K, 293°K) durchgeführt. Je nach der Magnetisierbarkeit der Substanz wurden die Untersuchungen zwischen 1100 und 2500 Oe, oder zwischen 2500 und 13000 Oe vorgenommen.

Bei Pulvern ist diese Messmethode gut geeignet. Sie setzt allerdings voraus, daß das in das Magnetfeld gebrachte Zylinderröhrchen gleichmäßig dicht gefüllt ist.

2. Das magnetische Verhalten der Ausgangsstoffe

2.1 Messung von Graphit

Graphit zeigt eine starke Anisotropie des Diamagnetismus. Von G a n g u l i und K r i s h n a n (26) wurde diese an Einkristallen untersucht und bei Zimmertemperatur mit $\chi_g = -0{,}5 \cdot 10^{-6}$ längs der Schichten $\chi_g = -21{,}5 \cdot 10^{-6}$ senkrecht dazu angegeben. Tabelle 23 bringt eine Messung der durchschnittlichen Suszeptibilität an Graphitpulver. Der Wert ist, wie R a o (27) und G a n g u l i (28) feststellten, eine Funktion der Kristallgröße. Er nimmt bei Verkleinerung der Graphitteilchen ab.

Tabelle 23

Grammsuszeptibilität von Graphitpulver verschiedener Partikelgröße

Graphitpart.	$\chi_g \cdot 10^6$ 80°K	195°K	295°K	376°K	426°K
82 Å (Rao)	-7,0	-6,2	-5,1		
200 Å (Rao)	-8,9	-7,2	-5,5		
10 000 Å (eig. Werte)	-11,0	-8,3	-6,8	-5,9	-5,5

Aus der Tabelle geht hervor, daß die eigenen Messergebnisse gut mit den von R a o gefundenen Werten übereinstimmen. Die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Suszeptibilitäten lassen erkennen, daß mit ansteigender Temperatur der Diamagnetismus zunächst abnimmt und sich dann asymptotisch einem Grenzwert nähert (Abb. 7). Diese Erscheinung wurde von M r o z o w s k i und M c W e e n y (29) mit dem Vorhandensein eines zusätzlichen Landau-Diamagnetismus erklärt.

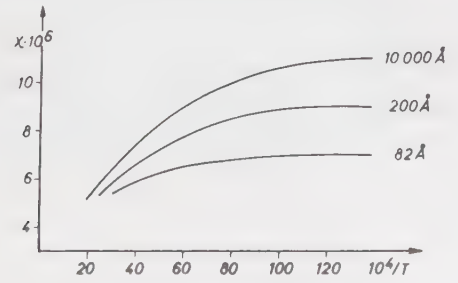


Abb. 7

Temperaturabhängigkeit von χ bei Graphitpulver verschiedener Teilchengröße

Da keinerlei Feldstärkenabhängigkeit der gemessenen Suszeptibilitäten beobachtet wurde, darf angenommen werden, daß das bei den Umsetzungen verwandte Graphitpulver frei von ferromagnetischen Verunreinigungen war.

2.2 Messung der Dichalkogenide

Die Dichalkogenide MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2 zeigten bei Berücksichtigung der diamagnetischen Korrektur einen sehr schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Bei den Verbindungen TiS_2, NbS_2 und TaS_2 ist der Paramagnetismus etwas größer, doch hält er sich noch in den üblichen Grenzen, die für den van Vleckschen Paramagnetismus (Zeeman Effekt 2. Ordnung) zu erwarten sind. Für die beiden Sulfide NbS_2 und TaS_2 sollte man bei Vorliegen von Me^{4+}-Ionen ($4d^1$ bzw. $5d^1$) starken Paramagnetismus erwarten. Die gefundenen Werte, sowie die schwache Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten sprechen dafür, daß Antiferromagnetismus vorliegt.

Tabelle 24 bringt die ermittelten korrigierten Molsuszeptibilitäten der Ausgangsverbindungen, sowie die gleichfalls für den Diamagnetismus korrigierten Literaturwerte. Die diamagnetischen Inkremente der Ionen wurden einer von Selwood (30) zusammengestellten Tabelle entnommen.

Auf Grund der guten Übereinstimmung der Werte in Tabelle 24 darf angenommen werden, daß die Ausgangssubstanzen (MeX_2) frei von Verunreinigungen waren.

Tabelle 24

Molsuszeptibilitäten der Ausgangssubstanzen (MeX_2)

Substanz		— $\chi_{Mol\ korr.} \cdot 10^3$ — 85°K	195°K	295°K	diamagnet. Ioneninkr.
TiS_2	Ehrlich (31)	-	101	92	$-81 \cdot 10^{-6}$
	eigene Werte	96	96	96	
NbS_2	Krylow (32)	163	150	145	$-84 \cdot 10^{-6}$
	eigene Werte	232	221	212	
TaS_2	Krylow (32)	137	122	115	$-88 \cdot 10^{-6}$
	eigene Werte	125	119	113	
MoS_2	Tjabbes (33)			8	$-86 \cdot 10^{-6}$
	eigene Werte	-	12	12	
WS_2	Grams (23)	1	4	1	$-93 \cdot 10^{-6}$
	eigene Werte	3	3	2	
$MoSe_2$	eigene Werte	-	30	33	$-113 \cdot 10^{-6}$
WSe_2	eigene Werte	-	13	13	$-119 \cdot 10^{-6}$
$MoTe_2$	Morette (34)			36	$-157 \cdot 10^{-6}$
	eigene Werte	43	43	42	

3. Der Magnetismus der Metallammin-Graphitverbindungen

3.1 Beryllium- und Aluminiumgraphit

Orientierende Messungen wurden an Be-Graphit I ($C_{5,0}Be(NH_3)_{0,8}$), sowie an Al-Graphit IV ($C_{10}Al(NH_3)_{1,6}$) durchgeführt. Tabelle 25 enthält die auf 1 Grammatom (C = 12 g) berechneten Suszeptibilitäten der Verbindungen, daneben die des reinen Graphits.

Tabelle 25

Magnetismus von Beryllium- und Aluminiumgraphit

Substanz	$\chi_g \cdot 10^6$ 77°K	195°K	295°K
Graphit	-132	-100	-81,6
Be-Graphit	-5,8	-0,33	-0,16
Al-Graphit	-8,7	-7,8	-3,5

Aus den Meßwerten geht hervor, daß der anomal hohe Diamagnetismus des Graphits bei der Einlagerung von Beryllium und Aluminium verschwindet. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den von U b b e l o h d e (35), R ü d o r f f S c h u l z e und S p r i e ß l e r (2), (36) durchgeführten magnetischen Untersuchungen.

3.2 Europiumgraphit

Die Messungen wurden an den Präparaten II, IX und XI durchgeführt. Außer für die üblichen Meßtemperaturen wurde bei den Europiumgraphitverbindungen auch noch die Suszeptibilität bei 77°K bestimmt. An Präparat IX wurden zusätzlich Messungen im Gebiet zwischen 83 und 195°K durchgeführt.

In Tabelle 26 sind die Grammsuszeptibilitäten, die auf 1 Grammatom Europium berechneten χ-Werte, sowie die effektiven magnetischen Momente für die drei Verbindungen zusammengestellt. Die diamagnetischen Inkremente wurden wie üblich berücksichtigt.

Die Suszeptibilitäten der Präparate waren bei Zimmertemperatur praktisch feldstärkenunabhängig. Bei den tiefsten

Meßtemperaturen trat eine geringe Feldstärkenabhängigkeit auf, die durch Extrapolation auf 1/H = 0 eliminiert wurde.

Tabelle 26

Magnetismus von Europiumgraphit

a) $EuC_{33,4}(NH_3)_{3,1}$

Temp. in °K	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Eu\ korr.} \cdot 10^6$	μ_{eff} in BM
77	207	125900	8,8
84	175	106400	8,5
195	67	40800	8,0
295	44	26950	8,0

b) $EuC_{22,6}(NH_3)_{3,01}$

Temp. in °K	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Eu\ korr.} \cdot 10^6$	μ_{eff} in BM
77	325	154200	9,8
83	280	132900	9,4
195	88	41800	8,1
295	58	27600	8,1

c) $EuC_{17,0}(NH_3)_{2,9}$

Temp. in °K	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Eu\ korr.} \cdot 10^6$	μ_{eff} in BM
77	410	166200	10,2
82	338	137200	9,5
195	105	42000	8,1
293	68	27700	8,1

Die Abbildungen 8 und 9 geben den genauen Verlauf der $1/\chi$ -T-Kurve, sowie der μ_{eff}-T-Kurve für Europiumgraphit wieder.

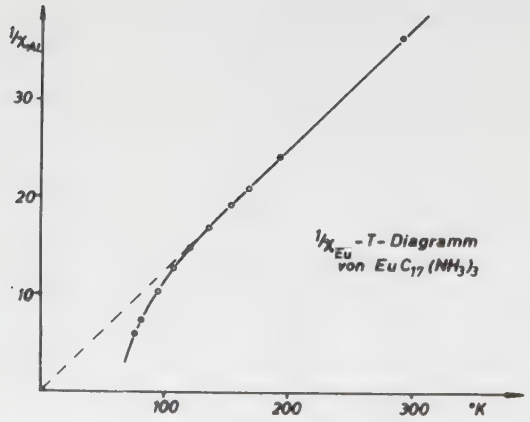


Abb. 8

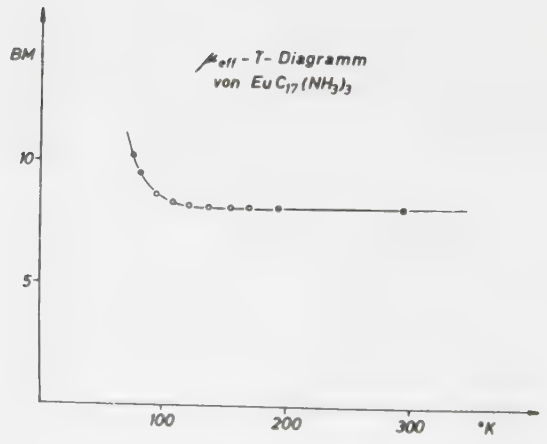


Abb. 9

4. Der Magnetismus der Europiumammin-Dichalkogenid-verbindungen

Das magnetische Verhalten der Europium-Dichalkogenid-verbindungen wurde bei drei Temperaturen und fünf verschiedenen Feldstärken untersucht. In Tabelle 27 sind die aus den gefundenen Grammsuszeptibilitäten für 1 Grammatom Eu berechneten Werte, sowie die μ_{eff}-Werte zusammengestellt. Bei der Berechnung der Atomsuszeptibilität des Eu wurden der schwache Paramagnetismus der Dichalkogenide, sowie die diamagnetischen Inkremente für Eu^{2+} und NH_3 berücksichtigt.

Tabelle 27

Magnetismus von Eu-MeX_2-Verbindungen

Substanz	$\chi_{Eu\ korr.} \cdot 10^6$			μ_{eff} in BM		
	85±1°K	195°K	295°K	85±1°K	195°K	295°K
Eu-TiS_2 I	129450	39350	26650	9,4	7,9	8,0
Eu-TiS_2 IV	122500	41000	26600	9,2	8,0	8,0
Eu-NbS_2 I	156600	37330	24900	10,4	7,7	7,7
Eu-NbS_2 II	183260	39480	27290	11,2	7,9	8,1
Eu-NbS_2 III	196700	41870	27420	11,6	8,1	8,1
Eu-TaS_2 I	-	37600	25130	-	7,7	7,8
Eu-MoS_2 II	113200	41100	28000	8,8	8,0	8,2
Eu-MoS_2 III	139400	39170	26170	9,8	7,9	7,9
Eu-$MoSe_2$ I	164200	40350	26950	10,6	8,0	8,0
Eu-$MoSe_2$ II	154600	40250	26950	10,3	8,0	8,0
Eu-$MoTe_2$ II	141950	40050	25950	9,8	7,9	7,9
Eu-$MoTe_2$ III	154400	38600	25100	10,3	7,8	7,8
Eu-WS_2 II	116650	40560	27260	8,9	8,0	8,0
Eu-WS_2 III	130260	41260	27010	9,5	8,0	8,0
Eu-WS_2 IV	130950	40250	26350	9,5	8,0	7,9
Eu-WSe_2 II	172930	40630	26330	10,9	8,0	7,9
Eu-WSe_2 III	173120	43620	28220	10,9	8,3	8,2

Die Untersuchung nicht vollständig zur Reaktion gekommener Präparate war zweckmäßig, da diese infolge ihrer geringen Umsetzungszeit mit Sicherheit keine Amidverunreinigungen enthielten.

Wie bei den Europiumgraphitverbindungen waren die Suszeptibilitäten der Präparate praktisch feldstärkenunabhängig. Nur bei den tiefsten Temperaturen trat eine geringe Feldstärkenabhängigkeit der Werte auf, die durch Extrapolation auf $1/H = 0$ eliminiert wurde.

5. Diskussion des magnetischen Verhaltens

Für die Diskussion der magnetischen Eigenschaften der Europiumeinlagerungsverbindungen muß hier kurz auf den Magnetismus des Europiums eingegangen werden.

Das Eu^{2+}-Ion

Das zweiwertige Europiumion ist stark paramagnetisch. Es besitzt die gleiche Elektronenzahl wie das dreiwertige Gadoliniumion. Sein Grundterm $^8S_{7/2}$ resultiert aus der einfachen Besetzung der freien 4f-Bahnen. Für den Magnetismus von Eu^{2+} ist somit allein das Gesamtspinmoment verantwortlich. Tabelle 28 liefert eine Zusammenstellung der gemessenen und der berechneten Werte. Wie aus Abb. 10 hervorgeht, gehorcht das magnetische Verhalten exakt dem Curie-Weißschen Gesetz.

Tabelle 28

Magnetismus von Eu^{2+}

Autor	$\chi_{Mol\ gef.} \cdot 10^6$		$\mu_{gef.}$	$\mu_{ber.}$
Klemm u. Döll (37)			7,9	Hund : 7,9
Hughes u. Pearce (38)	25800	(20°C)	7,8	v.Vleck u.
Selwood (39)	25800	(20°C)	7,8	Frank : 7,9
Douglas u. Yost (40)	26800	(25°C)	7,8	

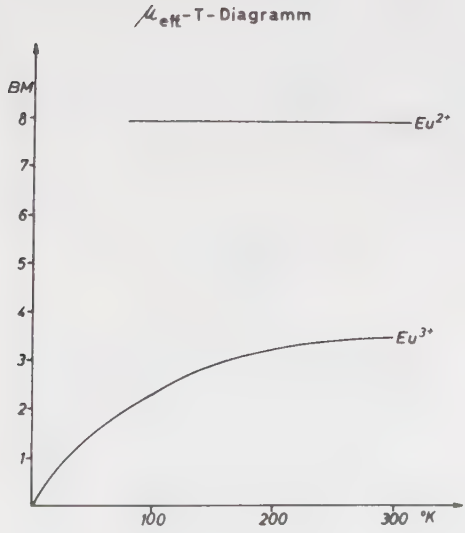


Abb. 10

Das Eu^{3+}-Ion

Das magnetische Verhalten von Eu^{3+} ist kompliziert. Da die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand mit der Temperaturenergie kT vergleichbar wird, ist das magnetische Moment temperaturabhängig.

Abb. 10 bringt die Temperaturabhängigkeit der μ_{eff}-Werte für das Eu^{3+}-Ion nach Messungen von S e l w o o d an $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8\ H_2O$ (39). Eigene Messungen an Eu_2O_3 stimmen damit gut überein.

Europiummetall

Das magnetische Verhalten von Europiummetall ist ungewöhnlich und ist bisher noch nicht widerspruchslos gedeutet worden. Die ersten Messungen von K l e m m und B o m m e r (41) führten zu der Vorstellung, daß im Metall Eu^{2+}-Ionen vorliegen, zumal das Curie-Weißsche Gesetz zwischen 110 und 300°K genau eingehalten wird. Tabelle 29 bringt einen Vergleich der Werte von K l e m m mit Werten von v a n V l e c k .

Tabelle 29

Magnetismus von Europiummetall

Autor	Temp.(°K)	$\mu_{eff.}$	Θ in °K
Klemm u. Bommer (41)	160 - 293	8,2	15
Bozorth u. van Vleck (42)	100 - 300	8,3	0

Bei tiefen Temperaturen wird die Suszeptibilität stark feldstärkenabhängig und die Magnetisierung steigt an. Daher nahm man zunächst an, daß Europium wie Gadolinium ferromagnetische Eigenschaften hat (L a B l a n c h e t a i s (43), S p e d d i n g und D a a n e (44)). V a n V l e c k erklärt dagegen den Magnetismus des Europiummetalls bei tiefen Temperaturen auf der Grundlage des Eu^{3+}-Ions.

Insgesamt ergibt sich, daß die $\mu_{eff.}$-Werte für Europiummetall im Bereich zwischen 100 und 300°K temperaturunabhängig sind und etwas höher liegen, als die der Eu^{2+}-Ionen. Außerdem sind der Anstieg der $\mu_{eff.}$-Werte, sowie die Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität für tiefe Temperaturen charakteristisch (Abb. 11).

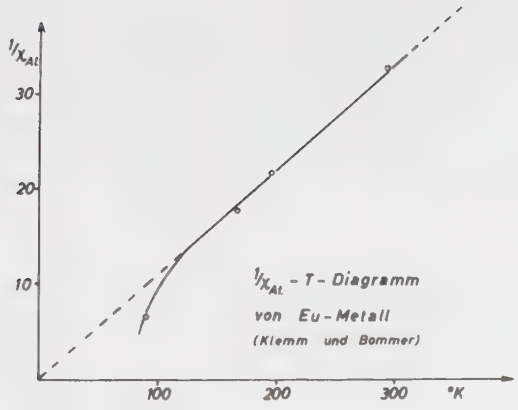


Abb. 11

5.1 Europiumgraphit

Aus Tabelle 26, sowie den Abbildungen 8, 9 und 11 geht hervor, daß das magnetische Verhalten des in Graphit eingelagerten Europiums dem von Europiummetall sehr ähnlich ist. Europiumgraphit zeigt wie das Metall im Bereich zwischen 100 und 300°K einen $\mu_{eff.}$-Wert, der viel höher ist als der für Eu^{2+}-Ionen, und das eingelagerte Metall weist den für reines Europiummetall charakteristischen Anstieg der $\mu_{eff.}$-Werte bei den tiefsten Temperaturen auf. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur darin, daß die Einlagerungsverbindung bei tiefen Temperaturen nicht mehr die starke Feldstärkenabhängigkeit metallischen Europiums zeigt.

Aus den Messungen folgt also mit ziemlicher Sicherheit, daß man Europiumgraphit nicht als ionogene Verbindung mit der Struktur Eu^{2+} Graphit^{2-} auffassen kann. Diese polare Grenzform kann nur mit geringem Gewicht beteiligt sein. Vielmehr spricht das magnetische Verhalten dafür, daß die Einlagerungsverbindung intermetallischen Charakter hat.

Die Wechselwirkung zwischen den Europiumionen und den freien Elektronen dürfte also in der Einlagerungsverbindung und im Metall nicht sehr verschieden sein. Andererseits zeigt der Verlust der Feldstärkenabhängigkeit des Europiums im eingelagerten Zustand, daß diese Feldstärkenabhängigkeit eng mit den Wechselwirkungen der Europiumionen im dreidimensionalen Gitter des Metalls zusammenhängen muß.

5.2 Europium-Dichalkogenidverbindungen

Das magnetische Verhalten der Europiumdichalkogenide bestätigt die enge Verwandtschaft dieser Verbindungsklasse mit den Graphiteinlagerungsverbindungen. Allgemein liegen die $\mu_{eff.}$-Werte etwas niedriger und auch der Anstieg bei tiefen Temperaturen ist etwas geringer als im Europiumgraphit. Man wird daraus schließen dürfen, daß der Anteil einer ionogenen Struktur Eu^{2+} MeX_2^{2-} in den Dichalkogenidverbindungen etwas

stärker hervortritt. Doch haben auch diese Verbindungen überwiegend intermetallischen Charakter und sind nicht als Eu^{2+}-Thio- bzw. -Selenometallate aufzufassen. Es ist daher zu erwarten, daß diese Verbindungen eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die Ausgangsdichalkogenide besitzen. Leider konnten derartige Messungen wegen des pyrophoren Charakters der Verbindungen nicht durchgeführt werden.

E x p e r i m e n t e l l e r T e i l

I Absorptionsmessungen

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Beckman DK 2 Spektrographen und einer im Hause konstruierten, für tiefe Temperaturen geeigenten Apparatur mit Durchflußküvetten, durchgeführt. Die Messungen fanden unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit statt. Infolge des tiefen Siedepunktes der Lösungen mußte ständig gekühlt werden. Als Kühlflüssigkeit diente Methanol, das über einen Kryostaten zirkulierte.

Der hohe Absorptionsindex der blauen Lösungen machte sowohl das Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen, als auch mit sehr dünnen Küvetten (0,1-1 mm in Richtung des Strahlenganges) notwendig. Da schon Spuren von Schwermetall- bzw. Schwermetalloxyden die Zersetzung der Lösungen katalytisch beschleunigen, war sehr sauberes Arbeiten erforderlich.

Abb. 12 zeigt schematisch den Bau der die beiden Küvetten enthaltenden Zelle. Sie wurde von Herrn Dr. K i e s e l g e l d a i s c h vom hiesigen Institut entworfen.

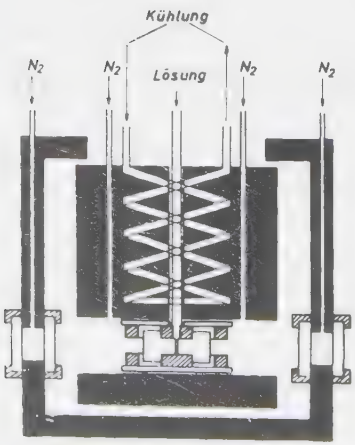


Abb. 12

Die Küvetten waren wie folgt konstruiert: In einem V 2 A Hohlzylinder waren zwei Ultrasilquarzfenster mittels Schraubringen über Teflondichtungen fest auf einen Ring gepresst. Sie wurden von der Firma Hellma geliefert und besaßen einen eingeschliffenen Falz. Wie aus der Abb. 12 hervorgeht, wurde auf diese Weise die geringe Dicke der Küvetten in Richtung des Strahlenganges erreicht. An den Küvetten war je eine einschraubbare Zu- und Ableitung angebracht.

Die beiden Durchflußküvetten befanden sich in zylindrischen Bohrungen eines fest in den Strahlengang eingebauten Kupferblocks, der wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit als Kühlblock diente. Er war durchzogen von einer Spiralbohrung, durch die gekühltes Methanol gepumpt wurde. Die Temperatur ließ sich mit Hilfe eines Thermoelementes, dessen Fühler sich in einer dafür vorhandenen Bohrung befand, leicht kontrollieren. Der Kühlblock mit den Küvetten steckte in einem mit Doppelfenstern versehenen Gehäuse. Um die Fenster vor dem Beschlagen zu schützen wurden sie mit scharf getrocknetem N_2 bespült. Wie aus Abb. 12 hervorgeht, strömte der Stickstoff durch Zufuhrkanäle sowohl in das Gehäuseinnere, als auch zwischen die Doppelfenster. Außerdem wurden die Außenfenster stark bespült.

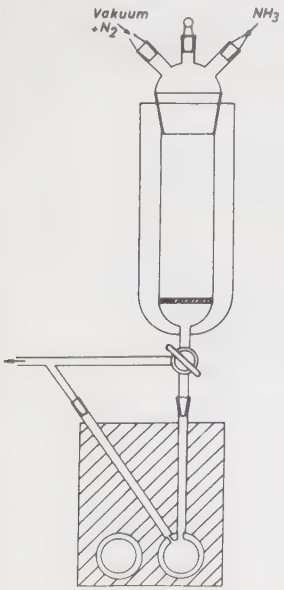


Abb. 13

Die blauen Lösungen wurden in dem in Abb. 13 dargestellten Glasgefäß bereitet, das mit einem Schliff dem Einfüllrohr aufsaß. Sowohl die Zuleitung, als auch die Ableitung bestanden aus mit Teflon ausgekleideten, einschraubbaren Stahlrohren, die in der abgebildeten Weise Kühlblock und Küvettenmantel durchstoßen. Das mit einem angeschmolzenen Kühlmantel versehene Glasgefäß wurde mit

Trockeneis/Aceton gekühlt.

Besondere Schwierigkeiten bereitete der ungekühlte Abschnitt der Apparatur, der vom Mantelgefäß bis zum Kühlblock reichte. Erwärmte sich hier die Lösung, so blies eine sich bildende Gasblase die Küvette leer. Dies ließ sich durch den Einbau eines Dreiwegehahns verhindern, der verbunden mit der Ableitung für Druckausgleich vor und hinter der Küvette sorgte.

Korrektur

Im Bereich des Maximums (2000-1100 mμ) wurde durch mehrmaliges Messen der Absorption nach bestimmten Zeitabschnitten (0,54 min) das Verschwinden der blauen Farbe verfolgt (Abb. 14)

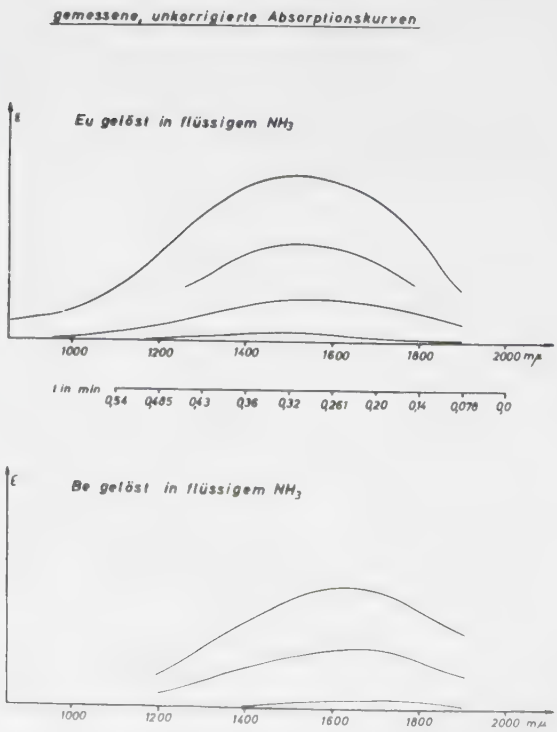


Abb. 14

Wird in einem Koordinatensystem, in dem auf der Abszisse Zeiteinheiten (min), auf der Ordinate die Extinktion aufgetragen ist, für eine bestimmte Wellenlänge die mit der Zeit sich ändernde Extinktion der sich zersetzenden blauen Lösung dargestellt, so ergibt sich eine Kurve, deren Neigung ein Maß für das Abnehmen der blauen Farbe der Lösung ist. Derartige Zersetzungskurven lassen sich für sämtliche Wellenlängen konstruieren (Abb. 15). Durch Extrapolation kann die Extinktion für t = 0 ermittelt werden.

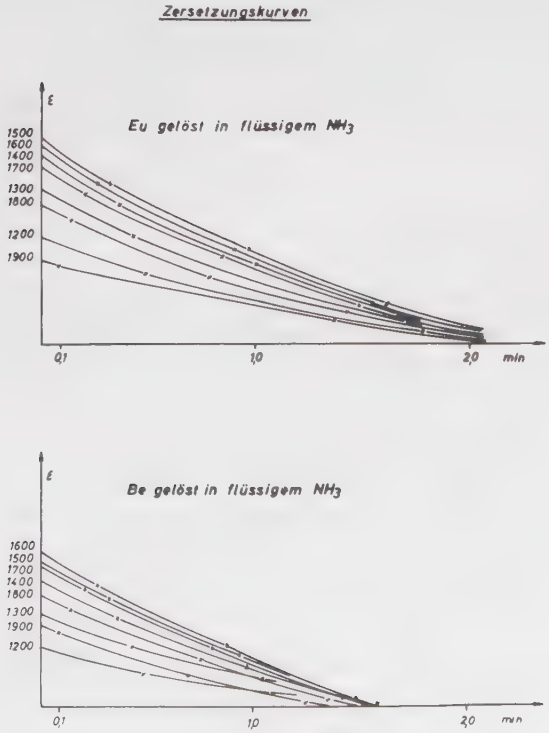


Abb. 15

II Präparativer Teil

1. Die Ausgangsprodukte

1.1 Reinigung von Graphit

Graphit wurde zunächst mit konzentrierter HCl gekocht, gewaschen und zur Entfernung von SiO_2 mehrere Male mit Flußsäure/Schwefelsäure behandelt. Zur Feinreinigung wurde das Produkt längere Zeit im Chlorstrom erhitzt, abermals mit HCl gekocht und anschließend chloridfrei gewaschen.

1.2 Darstellung von WS_2, WSe_2, MoS_2, $MoSe_2$, $MoTe_2$, TaS_2 und NbS_2

WS_2 wurde nach E h r l i c h (45) durch Synthese aus den Elementen bei 950°C dargestellt. Aus einem stöchiometrischen Gemisch von Wolfram, das durch Reduktion mit H_2 aus reinstem WO_3 gewonnen wurde, und Schwefel konnte nach mehrtägigem Tempern in einer evakuierten und unter N_2 abgeschmolzenen Quarzampulle ein feinkristallines, grauschwarzes Reaktionsprodukt erhalten werden.

Auf analogem Wege ließen sich die übrigen Dichalkogenide darstellen. Molybdän wurde wie Wolfram aus dem sehr reinen Trioxyd durch Reduktion mit H_2 gewonnen. Reines Niob- und Tantalpulver wurden mir freundlicherweise von der Firma Heraeus zur Verfügung gestellt. Daneben fanden reinster Schwefel, sowie reinstes Selen und Tellur Verwendung.

Die grauschwarzen Dichalkogenide bestanden aus glänzenden, blättchenförmigen Kristallen.

1.3 Darstellung von TiS_2

TiS_2 wurde nach der von B i l t z , E h r l i c h und M e i s e l (10) verbesserten Ebelmenschen Methode aus $TiCl_4$ und H_2S dargestellt. Hierbei durchströmte getrocknetes und mit $TiCl_4$ gesättigtes H_2S ein 1 m langes auf 450-500°C erhitztes Glasrohr. Das gebildete TiS_2 wurde durch zweistündiges Nachbehandeln mit H_2S weitgehend von Chlorid befreit. Um die letzten Reste zu entfernen wurde das Rohprodukt mit einem Überschuß an Schwefel umgesetzt. Die Reaktion führte bei 600°C in einer evakuierten Ampulle zu TiS_3. Das im Präparat noch vorhandene Chlorid geht hierbei in Schwefelchlorid über und wurde an der Vakuumpumpe entfernt. Nach dreimaliger Behandlung konnte Titantrisulfid bei 530°C im schwachen Vakuum zu bronzefarbenem olivgrünem TiS_2 abgebaut werden.

2. Umsetzungen in flüssigem NH_3

2.1 Umsetzung von Europium mit Graphit bzw. mit Dichalkogenidverbindungen (MeX_2)

Die Umsetzung von Graphit bzw. von MeX_2-Verbindungen mit gelöstem Europium in flüssigem NH_3 wurden in der auf Abb. 16 dargestellten Apparatur durchgeführt. Zu Beginn der Umsetzungen befanden sich Europiummetall in Gefäß 1 und fein gesiebtes+ Graphit- bzw. MeX_2-Pulver in Gefäß 2. Die geschlossene Apparatur wurde mit scharf getrocknetem N_2 gespült und evakuiert.

Das verwandte NH_3 wurde zunächst in Gefäß 3 auf Natrium kondensiert und gereinigt. Vom Vorrat wurden ungefähr 50 ml in das Gefäß 1 destilliert, wo die Flüssigkeit das eingebrachte Europiummetall löste. Durch Kühlen von Gefäß 2 konnte

---

Anmerkung:

+ Das Sieb hatte 10 000 Maschen pro cm^2.

daraufhin die blaue Lösung in das eigentliche Reaktionsgefäß gesaugt werden.

Apparatur zur Darstellung der Einlagerungsverbindungen

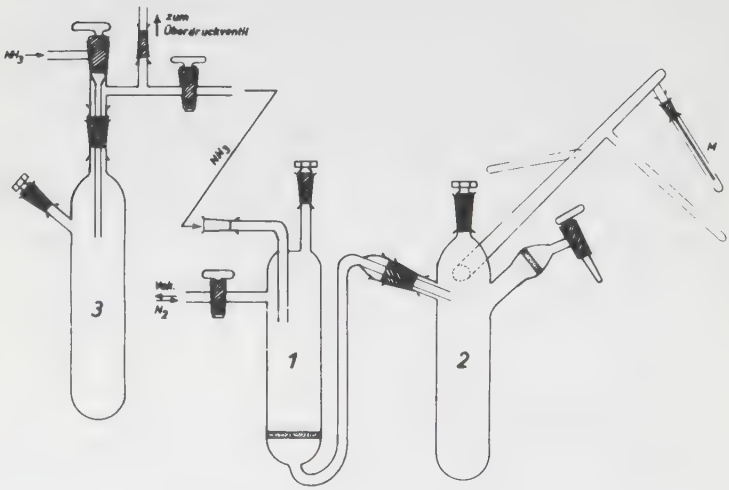


Abb. 16

Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, war es notwendig die bei -50°C gehaltene Suspension zu rühren. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung durch den seitlich am Gefäß angebrachten Hahn abfiltriert und das zurückgebliebene Umsetzungsprodukt noch ein- bis zweimal mit nachkondensiertem NH_3 gewaschen. Der Verbindung anhaftendes NH_3 ließ sich leicht am Pumpenvakuum entfernen. Das so getrocknete Präparat wurde durch vorsichtiges Schütteln in den angesetzten Schenkel, von dort in Magnetröhrchen, Markröhrchen und Ampullen gebracht, wo es unter N_2 abgeschmolzen werden konnte.

2.2 Umsetzung von Beryllium bzw. Aluminium mit Graphit

Die Umsetzung von Graphit mit der Lösung von Beryllium bzw. Aluminium mußte in einer abgewandelten Apparatur vorgenommen werden. Bei der erforderlichen Versuchsanordnung wurden die Gefäße 1 und 2 in Abb. 16 durch die in Abb. 17 dargestellte Schliffapparatur ersetzt. Die Kathode bestand aus einem $3{,}5 \cdot 5{,}5$ cm^2 großen Platinblech. Ein Streifen Beryllium- bzw. Aluminiumblech diente als Anode.

Zu Beginn der Umsetzung wurden Graphit zusammen mit einer kleinen Menge BeJ_2 in das Reaktionsgefäß gegeben, das nach dem Spülen mit scharf getrocknetem N_2 evakuiert wurde. Anschließend wurde etwas von dem im Vorratsgefäß 3 bereits vor-

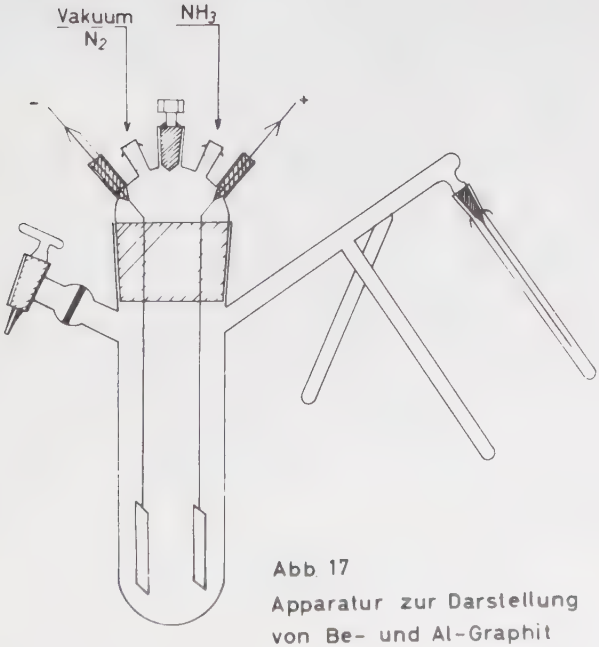


Abb. 17
Apparatur zur Darstellung von Be- und Al-Graphit

kondensierten NH_3 herüberdestilliert und mit 24 Ampere bei -50°C unter ständigem Rühren elektrolysiert. Das Ende der Reaktion zeigte sich an der bleibenden Blaufärbung der Lösung. Nach Abbruch der Elektrolyse wurde weiter wie unter 2.1 verfahren.

3. Die Analysen der Umsetzungsprodukte

3.1 Die Analysen der Graphiteinlagerungsverbindungen

Sämtliche Präparate wurden im O_2-Strom bei 850°C verglüht. Aus dem Glührückstand ließ sich dann der Metallgehalt der Einlagerungsverbindungen berechnen.

In einer getrennten Analyse mußte der NH_3-Gehalt der Verbindungen ermittelt werden. Hierbei wurde so verfahren, daß NH_3 aus dem salzsauren Filtrat der Einlagerungsverbindungen durch starke NaOH vertrieben wurde. Das flüchtige Gas wurde dann in vorgelegter n/10 HCl wieder aufgefangen und durch Rücktitration quantitativ bestimmt.

Um den Jodidgehalt der Be- und Al-Graphitpräparate zu bestimmen, wurden diese in der Apparatur von Grote und Krekeler abgeröstet. Das flüchtige Jod wurde in der mit NaOH-Lösung beschickten Vorlage aufgefangen. Anschließend wurde die Lösung mit $HClO_4$ angesäuert, mit SO_2 reduziert und nach dessen Vertreibung das Jodid nach Volhard titriert.

Be-Graphit I

Einwaage:	153,1 mg	
Auswaage:	42,5 mg BeO = 15,3 mg Be	= 10,0 %
Einwaage:	46,3 mg	
Verbrauch:	0,3 ml n/10 Ag^+ = 3,81 mg J^-	= 8,2 %
Einwaage:	81,8 mg	
Verbrauch:	7,2 ml n/10 OH^- = 12,2 mg NH_3	= 14,9 %
Rest C:		= 66,9 %

$$C_{5,0}\ Be\ (NH_3)_{0,79}\ J_{0,06}$$

Be-Graphit II

Einwaage:	164,6 mg	
Auswaage:	41,7 mg BeO = 15,05 mg Be	= 9,1 %
Verbrauch:	0,35 ml n/10 Ag^+ = 4,45 mg J^-	= 2,7 %
Einwaage:	246,2 mg	
Verbrauch:	20,00 ml n/10 OH^- = 34,0 mg NH_3	= 13,8 %
Rest C:		= 74,4 %

$$C_{6,1}\ Be\ (NH_3)_{0,8}\ J_{0,02}$$

Be-Graphit III

Einwaage:	109,7 mg	
Auswaage:	30,1 mg BeO = 10,85 mg Be	= 9,9 %
Verbrauch:	0,1 ml n/10 Ag^+ = 1,27 mg J	= 1,2 %
Einwaage:	129,0 mg	
Verbrauch:	8,5 ml n/10 OH^- = 14,45 mg NH_3	= 11,2 %
Rest C:		= 77,7 %

$$C_{5,9}\ Be\ (NH_3)_{0,6}\ J_{0,01}$$

Al-Graphit I

Einwaage:	72,1 mg	
Auswaage:	29,1 mg Al_2O_3 = 15,4 mg Al	= 21,4 %
Verbrauch:	1,15 ml n/10 Ag^+ = 14,6 mg J^-	= 20,3 %
Einwaage:	116,5 mg	
Verbrauch:	0,9 ml n/10 OH^- = 1,53 mg NH_3	= 1,3 %
Rest C:		= 57,0 %

$$C_6 Al (NH_3)_{0,11} J_{0,2}$$

Al-Graphit II

Einwaage:	115,9 mg	
Auswaage:	49,4 mg Al_2O_3 = 26,2 mg Al	= 22,6 %
Verbrauch:	1,9 ml n/10 Ag^+ = 24,1 mg J^-	= 20,8 %
Einwaage:	173,9 mg	
Verbrauch:	1,5 ml n/10 OH^- = 2,55 mg NH_3	= 1,4 %
Rest C:		= 55,2 %

$$C_{5,5} Al (NH_3)_{0,1} J_{0,2}$$

Al-Graphit III

Einwaage:	119,5 mg	
Auswaage:	33,8 mg Al_2O_3 = 17,9 mg Al	= 15,0 %
Verbrauch:	1,5 ml n/10 Ag^+ = 19,1 mg J^-	= 16,0 %
Einwaage:	156,9 mg	
Verbrauch:	5,2 ml n/10 OH^- = 8,83 mg NH_3	= 5,6 %
Rest C:		= 63,4 %

$$C_{6,55} Al (NH_3)_{0,6} J_{0,23}$$

Al-Graphit IV

Einwaage:	79,6 mg	
Auswaage:	21,4 mg Al_2O_3 = 11,4 mg Al	= 14,3 %
Einwaage:	51,5 mg	
Verbrauch:	0,35 ml n/10 Ag^+ = 4,45 mg J^-	= 8,6 %
Einwaage:	89,5 mg	
Verbrauch:	7,6 ml n/10 OH^- = 12,9 mg NH_3	= 14,4 %
Rest C:		= 62,6 %

$$C_{9,9}\ Al\ (NH_3)_{1,6}\ J_{0,13}$$

Al-Graphit V

Einwaage:	38,3 mg	
Auswaage:	11,6 mg Al_2O_3 = 6,13 mg Al	= 16,0 %
Einwaage:	138,8 mg	
Verbrauch:	1,5 ml n/10 Ag^+ = 19,1 mg J^-	= 14,0 %
N-Gehalt:	(Verbrennungsanalyse mittels Kupferoxyd)	= 11,0 %
Rest C:		= 56,6 %

$$C_8\ Al\ (NH_3)_{1,32}\ J_{0,17}$$

Eu-Graphit I

Einwaage:	423,5 mg	
Auswaage:	114,9 mg Eu_2O_3 = 99,3 mg Eu	= 23,4 %
Verbrauch:	28,75 ml n/10 OH^- = 48,9 mg NH_3	= 11,5 %
Rest C:	275,3 mg C	= 65,1 %

$$C_{35}\ Eu\ (NH_3)_{4,3}$$

Eu-Graphit II

Einwaage:	352,3 mg	
Auswaage:	102,5 mg Eu_2O_3 = 88,6 Eu	= 25,1 %
Verbrauch:	18,1 ml n/10 OH^- = 30,7 mg NH_3	= 8,7 %
Rest C:	233,0 mg C	= 66,2 %

$$C_{33,4}\,Eu\,(NH_3)_{3,1}$$

Eu-Graphit III

Einwaage:	231,5 mg	
Auswaage:	68,9 mg Eu_2O_3 = 59,6 mg Eu	= 25,7 %
Verbrauch:	12,6 ml n/10 OH^- = 21,4 mg NH_3	= 9,2 %
Rest C:	150,5 mg C	= 65,1 %

$$C_{32,0}\,Eu\,(NH_3)_{3,2}$$

Eu-Graphit III

Einwaage:	4,104 mg	
Auswaage:	1,191 mg Eu_2O_3 = 1,03 mg Eu	= 25,1 %
gemessen:	9,58 mg CO_2 = 2,61 mg C	= 63,7 %
gemessen:	0,70 mg H_2O = 0,0782 mg H_2	= 1,91 %
Einwaage:	5,306 mg	
gemessen:	0,355 cm^3 N_2 (t=24°/p=759mm)	= 7,68 %
Rest O_2:		= 1,6 %

$$C_{31,3}\,Eu\,(NH_3)_{3,3}\,H_{1,6}\,O_{0,6}$$

Eu-Graphit IV

Einwaage:	5,173 mg	
Auswaage:	1,595 mg Eu_2O_3 = 1,375 mg Eu	= 26,6 %
gemessen:	11,61 mg CO_2 = 3,17 mg C	= 61,25 %
gemessen:	0,86 mg H_2O = 0,096 mg H_2	= 1,86 %
Einwaage:	6,199 mg	
gemessen:	0,401 cm^3 N_2 (t=20°/p=741mm)	= 7,36 %
Rest O_2:		= 2,9 %

$C_{29,3}\ Eu\ (NH_3)_{3,00}\ H_{1,65}\ O_{1,03}$

Eu-Graphit V

Einwaage:	269,9 mg	
Auswaage:	91,3 mg Eu_2O_3 = 79,0 mg Eu	= 29,3 %
Verbrauch:	14,0 ml n/10 OH^- = 23,8 mg NH_3	= 8,8 %
Rest C:	167,1 mg C	= 61,9 %

$C_{26,8}\ Eu\ (NH_3)_{2,7}$

Eu-Graphit VI

Einwaage:	241,8 mg	
Auswaage:	86,7 mg Eu_2O_3 = 74,9 mg Eu	= 31,0 %
Verbrauch:	14,8 ml n/10 OH^- = 25,2 mg NH_3	= 10,4 %
Rest C:	141,7 mg C	= 58,6 %

$C_{24,0}\ Eu\ (NH_3)_{3,01}$

Eu-Graphit VII

Einwaage: 444,4 mg
Auswaage: 160,1 mg Eu_2O_3 = 138,4 mg Eu = 31,2 %
Verbrauch: 27,5 ml n/10 OH^- = 46,7 mg NH_3 = 10,5 %
Rest C: 259,3 mg C = 58,3 %

$C_{23,8}Eu(NH_3)_{3,02}$

Eu-Graphit VIII

Einwaage : 308,9 mg
Auswaage: 109,7 mg Eu_2O_3 = 94,8 mg Eu = 30,7 %
Verbrauch: 22,9 ml n/10 OH^- = 38,9 mg NH_3 = 12,6 %
Rest C: 175,2 mg C = 56,7 %

$C_{23,4}Eu(NH_3)_{3,67}$

Eu-Graphit IX

Einwaage: 466,8 mg
Auswaage: 173,2 mg Eu_2O_3 = 149,7 mg Eu = 32,0 %
Verbrauch: 29,6 ml n/10 OH^- = 50,4 mg NH_3 = 10,8 %
Rest C: 266,7 mg C = 57,2 %

$C_{22,6}Eu(NH_3)_{3,01}$

Eu-Graphit X

Einwaage: 276,9 mg
Auswaage: 117,5 mg Eu_2O_3 = 101,5 mg Eu = 36,7 %
Verbrauch: 20,7 ml n/10 OH^- = 35,2 mg NH_3 = 12,7 %
Rest C: 140,2 mg C = 50,6 %

$C_{17,5}Eu(NH_3)_{3,1}$

Eu-Graphit XI

Einwaage: 233,9 mg
Auswaage: 101,6 mg Eu_2O_3 = 87,9 mg Eu = 37,6 %
Verbrauch: 16,75 ml n/10 OH^- = 28,5 mg NH_3 = 12,2 %
Rest C: 117,5 mg C = 50,2 %

$$C_{17,0}\,Eu\,(NH_3)_{2,9}$$

Eu-Graphit XII

Einwaage: 317,0 mg
Auswaage: 136,7 mg Eu_2O_3 = 118,2 mg Eu = 37,3 %
Verbrauch: 24,2 ml n/10 OH^- = 41,1 mg NH_3 = 13,00 %
Rest C: 157,7 mg C = 49,7 %

$$C_{16,9}\,Eu\,(NH_3)_{3,1}$$

3.2 Die Analysen der Dichalkogenideinlagerungsverbindungen

Sämtliche Europium-Dichalkogenide wurden mit Ausnahme der Eu-TiS_2-Präparate im O_2-Strom in der Apparatur von Grote und Krekeler abgeröstet. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß die Temperatur beim Abrösten der molybdänhaltigen Verbindungen wegen der Flüchtigkeit von MoO_3 500°C nicht überschritt.

In der Vorlage wurden SO_3 titrimetrisch, Selen (bei Eu-WSe_2) und Tellur nach Reduktion mit SO_2 elementar bestimmt.

Der NH_3-Gehalt der Europium-Dichalkogenide wurde nicht in allen Fällen bestimmt. Bei seiner Ermittlung wurde wie bei Europiumgraphit verfahren.

Die beim Abrösten zurückbleibenden Oxyde wurden wie folgt getrennt:

a) Im Falle der Eu-Wolfram- und -Molybdänverbindungen war das Röstprodukt in halbkonzentrierter Salzsäure löslich. Die zurückbleibenden Oxyde der europiumärmsten Verbindungen mußten in alkalischer Schmelze (Na_2CO_3) aufgeschlossen werden. Aus der Lösung ließ sich Europium quantitativ als Oxalat abscheiden (15). Es wurde zum Oxyd verglüht und als Eu_2O_3 ausgewogen. Molybdän und Wolfram wurden als Oxychinolate ausgefällt, getrocknet und ebenfalls gravimetrisch bestimmt.

b) Das Röstprodukt der Eu-Niob- und -Tantalverbindungen mußte mit Flußsäure aufgeschlossen werden. Hierbei gingen Niob- und Tantaloxyd in Lösung, während schwerlösliches EuF_3 zurückblieb.(16). Dieses wurde abfiltriert, mit Salzsäure in Lösung gebracht und wie unter a) bestimmt. Niob und Tantal wurden mit Ammoniak hydrolytisch gefällt und als Oxyd zur Auswaage gebracht.

c) Europium-Titandisulfid löste sich in halbkonzentrierter Salzsäure unter Entwicklung von H_2 und H_2S auf. Die Lösung wurde filtriert, um Spuren elementaren Schwefels abzutrennen. In aliquoten Teilen der Lösung konnte dann Titan, Europium und NH_3 bestimmt werden. Europium ließ sich leicht als Oxalat abscheiden, da hierbei Titan als Oxalatokomplex in Lösung bleibt (17). Eu-Oxalat wurde zu Eu_2O_3 verglüht und ausgewogen. Titan wurde hydrolytisch gefällt und als TiO_2 zur Auswaage gebracht. Auf eine Ermittlung des Schwefelgehaltes konnte verzichtet werden.

$Eu\text{-}TiS_2$ I

Einwaage:	201,1 mg	
Auswaage:	43,2 mg Eu_2O_3 = 37,4 mg Eu	= 18,5 %
Verbrauch:	1,5 ml n/10 OH^- = 2,55 mg NH_3	= 1,2 %
Auswaage:	115,5 mg TiO_2 = 162,4 mg TiS_2	= 80,7 %
		100,4 %

$Eu_{0,17}\ TiS_2\ (NH_3)_{0,1}$

$Eu\text{-}TiS_2$ II

Einwaage :	177,1 mg	
Auswaage :	54,6 mg Eu_2O_3 = 47,2 mg Eu	= 26,7 %
Auswaage :	85,5 mg TiO_2 = 119,8 mg TiS_2	= 67,6 %
Verbrauch:	6,4 ml n/10 OH^- = 10,9 mg NH_3	= 6,1 %
		100,4 %

$Eu_{0,29}\ TiS_2\ (NH_3)_{0,6}$

$Eu\text{-}TiS_2$ III

Einwaage :	211,7 mg	
Auswaage :	70,1 mg Eu_2O_3 = 60,5 mg Eu	= 28,6 %
Auswaage :	99,5 mg TiO_2 = 140,0 mg TiS_2	= 66,0 %
Verbrauch:	6,2 ml n/10 OH^- = 10,5 mg NH_3	= 4,9 %
		99,5 %

$Eu_{0,32}\ TiS_2\ (NH_3)_{0,5}$

$Eu\text{-}TiS_2$ IV

Einwaage :	127,2 mg	
Auswaage :	52,3 mg Eu_2O_3 = 45,2 mg Eu	= 35,6 %
Auswaage :	54,4 mg TiO_2 = 76,0 mg TiS_2	= 59,8 %
Verbrauch:	2,7 ml n/10 OH^- = 4,6 mg NH_3	= 3,6 %
		99,0 %

$Eu_{0,44}\ TiS_2\ (NH_3)_{0,4}$

$Eu-NbS_2$ I

Einwaage:	243,5 mg	
Auswaage:	15,3 mg Eu_2O_3 = 13,2 mg Eu	= 5,4 %
Auswaage:	192,7 mg Nb_2O_5 = 134,9 mg Nb	= 55,2 %
Verbrauch:	58,0 ml n/10 OH^- = 92,8 mg S	= 38,1 %
NH_3 gefunden:	$Eu:NH_3$ = 1:1,2	= 0,75%
		99,6 %

$Eu_{0,06}\ NbS_{2,00}\ (NH_3)_{0,07}$

$Eu-NbS_2$ II

Einwaage:	247,8 mg	
Auswaage:	21,2 mg Eu_2O_3 = 18,34 mg Eu	= 7,4 %
Auswaage:	192,8 mg Nb_2O_5 = 135,0 mg Nb	= 54,6 %
Verbrauch:	58,0 ml n/10 OH^- = 92,7 mg S	= 37,4 %
NH_3 gefunden:	$Eu:NH_3$ = 1:0,96	= 0,8 %
		100,2 %

$Eu_{0,08}\ NbS_{2,00}\ (NH_3)_{0,08}$

$Eu-NbS_2$ III

Einwaage:	164,7 mg	
Auswaage:	21,1 mg Eu_2O_3 = 24,25 mg Eu	= 14,7 %
Auswaage:	117,3 mg Nb_2O_5 = 139,0 mg NbS_2	= 84,5 %
NH_3 gefunden:	$Eu:NH_3$ = 1:1,07	= 1,8 %
		101,0 %

$Eu_{0,18}\ NbS_2\ (NH_3)_{0,19}$

$Eu\text{-}NbS_2$ IV

Einwaage: 77,1 mg
Auswaage: 19,9 mg Eu_2O_3 = 17,2 mg Eu = 22,3 %
Auswaage: 50,0 mg Nb_2O_5 = 59,1 mg NbS_2 = 76,7 %
NH_3 wurde nicht bestimmt
99,0 %

$Eu_{0,30}\ NbS_2$

$Eu\text{-}NbS_2$ V

Einwaage: 133,8 mg
Auswaage: 35,4 mg Eu_2O_3 = 30,6 mg Eu = 22,8 %
Auswaage: 86,1 mg Nb_2O_5 = 101,8 mg NbS_2 = 76,0 %
NH_3 wurde nicht bestimmt
98,8 %

$Eu_{0,31}\ NbS_2$

$Eu\text{-}TaS_2$ I

Einwaage: 323,1 mg
Auswaage: 29,7 mg Eu_2O_3 = 25,65 mg Eu = 8,2 %
Auswaage: 266,8 mg Ta_2O_5 = 218,8 mg Ta = 67,7 %
Verbrauch: 48,2 ml n/10 OH^- = 77,1 mg S = 23,8 %
NH_3 gefunden: Eu:NH_3 = 1:1 = 0,8 %
100,5 %

$Eu_{0,14}\ TaS_{1,99}\ (NH_3)_{0,14}$

$Eu-TaS_2$ II

Einwaage: 120,3 mg
Auswaage: 37,1 mg Eu_2O_3 = 32,0 mg Eu = 26,6 %
Auswaage: 77,5 mg Ta_2O_5 = 86,0 mg TaS_2 = 71,4 %
NH_3 wurde nicht bestimmt
98,0 %

$Eu_{0,60}\ TaS_2$

$Eu-TaS_2$ III

Einwaage: 125,1 mg
Auswaage: 40,1 mg Eu_2O_3 = 34,6 mg Eu = 27,6 %
Auswaage: 80,0 mg Ta_2O_5 = 88,6 mg TaS_2 = 70,8 %
NH_3 wurde nicht bestimmt
98,4 %

$Eu_{0,63}\ TaS_2$

$Eu-MoS_2$ II

Einwaage: 254,8 mg
Auswaage: 41,2 mg Eu_2O_3 = 35,6 mg Eu = 14,0 %
Auswaage: 570,2 mg Mo-Oxin.= 131,5 mg Mo = 51,6 %
Verbrauch: 55,0 ml n/10 OH^- = 88,0 mg S = 34,6 %
NH_3 gefunden: Eu:NH_3 = 1:0,57 = 0,9 %
101,1 %

$Eu_{0,17}\ MoS_{2,00}\ (NH_3)_{0,1}$

$Eu\text{-}MoS_2$ III

Einwaage: 204,1 mg
Auswaage: 40,6 mg Eu_2O_3 = 35,1 mg Eu = 17,2 %
Auswaage: 436,8 mg Mo-Oxin.= 100,7 mg Mo = 49,4 %
Verbrauch: 41,8 mg n/10 OH^- = 66,9 mg S = 32,7 %
NH_3 wurde nicht bestimmt
99,3 %

$Eu_{0,22}\ MoS_{1,99}$

$Eu\text{-}MoS_2$ V

Einwaage: 280,8 mg
Auswaage: 57,8 mg Eu_2O_3 = 49,9 mg Eu = 17,8 %
Auswaage: 592,8 mg Mo-Oxin.= 227,9 mg MoS_2=81,2 %
NH_3 gefunden: Eu:NH_3 = 1:0,75 = 1,4 %
100,4%

$Eu_{0,23}\ MoS_2\ (NH_3)_{0,16}$

$Eu\text{-}MoSe_2$ I

Einwaage: 506,1 mg
Auswaage: 173,0 mg Eu_2O_3 = 149,5 mg Eu = 29,5 %
Auswaage: 567,7 mg Mo-Oxin.=346,4mg $MoSe_2$= 68,4%
NH_3 gefunden: Eu:NH_3 = 1:0,53 = 1,8 %
99,7 %

$Eu_{0,72}\ MoSe_2\ (NH_3)_{0,38}$

$Eu\text{-}MoSe_2$ II

Einwaage:	203,6 mg	
Auswaage:	70,1 mg Eu_2O_3 = 60,6 mg Eu	= 29,8 %
Auswaage:	230,0 mg Mo-Oxin.= 140,5 mg $MoSe_2$	= 69,0 %
NH_3 gefunden:	$Eu:NH_3$ = 1:0,52	= 1,7 %
		100,5 %

$Eu_{0,72}\ MoSe_2\ (NH_3)_{0,37}$

$Eu\text{-}MoTe_2$ II

Einwaage:	450,0 mg	
Auswaage:	56,0 mg Eu_2O_3 = 48,5 mg Eu	= 10,7 %
Auswaage:	472,0 mg Mo-Oxin.= 108,8 mg Mo	= 24,2 %
Auswaage:	288,1 mg Te	= 63,9 %
NH_3 gefunden:	$Eu:NH_3$ = 1:0,74	= 0,9 %
		99,7 %

$Eu_{0,28}\ MoTe_{2,00}\ (NH_3)_{0,21}$

$Eu\text{-}MoTe_2$ III

Einwaage:	345,8 mg	
Auswaage:	49,7 mg Eu_2O_3 = 43,0 mg Eu	= 12,4 %
Auswaage:	356,8 mg Mo-Oxin.= 300,9mg $MoTe_2$	= 86,8 %
NH_3 gefunden:	$Eu:NH_3$ = 1:0,86	= 1,2 %
		100,4 %

$Eu_{0,33}\ MoTe_2\ (NH_3)_{0,28}$

$Eu\text{-}MoTe_2$ IV

Einwaage:	335,4 mg	
Auswaage:	57,1 mg Eu_2O_3 = 49,4 Eu	= 14,7 %
Auswaage:	338,1 mg Mo-Oxin.= 285,4 mg $MoTe_2$	= 85,0 %
NH_3 wurde nicht bestimmt		
		99,7 %

$Eu_{0,40}\ MoTe_2$

$Eu\text{-}WS_2$ II

Einwaage:	325,6 mg	
Auswaage:	30,1 mg Eu_2O_3 = 26,0 mg Eu	= 7,9 %
Auswaage:	602,2 mg W-Oxin. = 219,6 mg W	= 67,2 %
Verbrauch:	47,6 ml n/10 OH^- = 76,2 mg S	= 23,4 %
NH_3 gefunden:	Eu:NH_3 = 1:0,77	= 0,7 %
		99,2 %

$Eu_{0,143}\ WS_{2,00}\ (NH_3)_{0,11}$

$Eu\text{-}WS_2$ III

Einwaage:	105,0 mg	
Auswaage:	23,5 mg Eu_2O_3 = 20,3 mg Eu	= 19,3 %
Auswaage:	169,2 mg W-Oxin. = 61,7 mg W	= 58,7 %
Verbrauch:	13,36 ml n/10 OH^- = 21,4 mg S	= 20,4 %
NH_3 gefunden:	Eu:NH_3 = 1:0,7	= 1,5 %
		99,9 %

$Eu_{0,40}\ WS_{1,99}\ (NH_3)_{0,3}$

$Eu-WS_2$ IV

Einwaage:	197,9 mg	
Auswaage:	45,7 mg Eu_2O_3 = 39,5 mg Eu	= 19,9 %
Auswaage:	319,2 mg W-Oxin. = 116,4 mg W	= 58,7 %
Verbrauch:	25,2 ml n/10 OH^- = 40,4 mg S	= 20,4 %
NH_3 wurde nicht bestimmt		
		99,0 %

$Eu_{0,411}WS_{1,99}$

$Eu-WS_2$ V

Einwaage:	147,9 mg	
Auswaage:	39,6 mg Eu_2O_3 = 34,25 mg Eu	= 23,2 %
Auswaage:	228,2 mg W-Oxin. = 112,2 mg WS_2	= 75,8 %
NH_3 wurde nicht bestimmt		
		99,0 %

$Eu_{0,50}WS_2$

$Eu-WS_2$ VI

Einwaage:	167,3 mg	
Auswaage:	45,2 mg Eu_2O_3 = 39,1 mg Eu	= 23,3 %
Auswaage:	255,0 mg W-Oxin. = 125,0 mg Eu	= 74,9 %
NH_3 wurde nicht bestimmt		
		98,2 %

$Eu_{0,51}WS_2$

$Eu\text{-}WSe_2$ II

Einwaage:	244,1 mg	
Auswaage:	30,1 mg Eu_2O_3 = 26,0 mg Eu	= 10,7 %
Auswaage:	320,2 mg W-Oxin. = 116,5 mg W	= 47,7 %
Auswaage:	100,1 mg Se	= 41,0 %
NH_3 wurde nicht bestimmt		
		99,4 %

$Eu_{0,27}\ WSe_{2,00}$

$Eu\text{-}WSe_2$ III

Einwaage:	148,1 mg	
Auswaage:	18,5 Eu_2O_3 = 16,0 mg Eu	= 10,8 %
Auswaage:	189,8 mg W-Oxin. = 69,2 mg W	= 46,7 %
Auswaage:	59,3 mg Se	= 40,0 %
NH_3 gefunden:	Eu:NH_3 = 1:1	= 1,2 %
		98,7 %

$Eu_{0,28}\ WSe_{2,00}\ (NH_3)_{0,28}$

$Eu\text{-}WSe_2$ IV

Einwaage:	162,1 mg	
Auswaage:	23,7 mg Eu_2O_3 = 20,5 mg Eu	= 12,6 %
Auswaage:	206,3 mg W-Oxin. = 140,0 mg WSe_2	= 86,4 %
NH_3 wurde nicht bestimmt		
		99,0 %

$Eu_{0,33}\ WSe_2$

III Röntgenographische Untersuchungen

1. Berechnung der Linienintensitäten

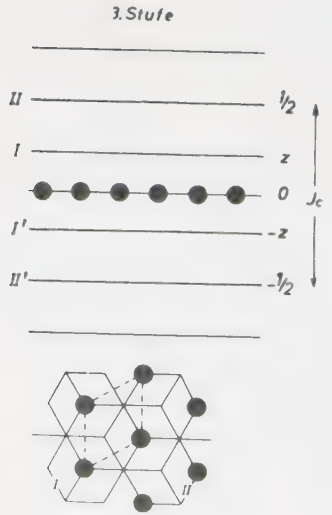
Die relativen Intensitäten der Linien wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$I = S^2 \cdot PLG \cdot H$$

S = Strukturfaktor
P = Polarisationsfaktor
L = Lorentzfaktor
G = geometrischer Faktor
H = Flächenhäufigkeitsfaktor

Der Berechnung des Strukturfaktors wurde die Geometrie der in den Abbildungen 18 und 19 skizzierten Elementarzellen zugrunde gelegt. Die Koordinaten der C- und Be- (bzw. Al-) Atome wurden wie folgt angenommen:

a) Be-Graphit

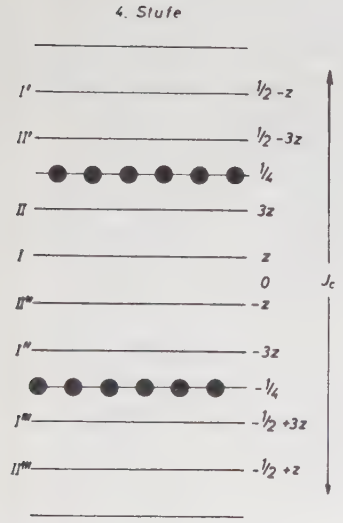


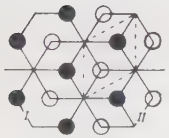
I	C_1	2/3,	1/3,	z
	C_2	1/3,	2/3,	z
II	C_3	0 ,	0 ,	1/2
	C_4	1/3,	2/3,	1/2
I'	C_5	1/3,	2/3,	-z
	C_6	2/3,	1/3,	-z
	Be	0 ,	0 ,	0

z = 0,2263

Abb. 18

b) Al-Graphit





I	C_1	0 ,	0 ,	z
	C_2	1/3,	2/3,	z
II	C_3	0 ,	0 ,	3z
	C_4	2/3,	1/3,	3z
II'	C_5	0 ,	0 ,	1/2-3z
	C_6	2/3,	1/3,	1/2-3z
I'	C_7	0 ,	0 ,	1/2-z
	C_8	1/3,	2/3,	1/2-z
II''	C_9	0 ,	0 ,	-z
	C_{10}	2/3,	1/3,	-z
I''	C_{11}	0 ,	0 ,	-3z
	C_{12}	1/3,	2/3,	-3z
I'''	C_{13}	0 ,	0 ,	-1/2+3z
	C_{14}	1/3,	2/3,	-1/2+3z
II'''	C_{15}	0 ,	0 ,	-1/2+z
	C_{16}	2/3,	1/3,	-1/2+z
	Al_1	1/3,	2/3,	1/2
	Al_2	2/3,	1/3,	-1/2

z = 0,05234

Abb. 19

Zur Berechnung der Strukturfaktoren wurde der Temperaturfaktor 2 berücksichtigt. Die Atomfaktoren für C, Be und Al wurden dem Tebellenwerk von S a g e l (46) entnommen. Tabelle 30 bringt die errechneten Strukturfaktoren für Beryllium- und Aluminiumgraphit.

Tabelle 30

Strukturfaktoren für C_6Be

hkl	S	hkl	S
001	4,390	100	3,600
002	6,396	101	2,509
003	14,579	102	8,415
004	23,101	103	3,280
005	4,186	104	2,280
006	0,265	105	2,971
007	10,819	106	4,729
008	7,928	107	3,461
009	4,256	108	1,446
0010	3,407	109	2,414

Strukturfaktoren für C_8Al

hkl	S	hkl	S
002	6,03	100	26,84
004	3,71	101	5,07
006	0,41	102	13,00
008	13,30	103	6,36
0010	80,33	104	12,61
0012	18,81	105	18,44
0014	10,75	106	11,81
0016	4,69	107	1,42
0018	12,34	108	9,65
0020	38,24	109	2,81
		1010	22,40

2. Orientierende Dichtebestimmung an Eu-Graphit

Die Dichte von Eu $C_{17,5}$ $(NH_3)_{3,1}$ wurde pyknometrisch bestimmt. Das mit destilliertem Wasser geeichte Pyknometer wies neben dem kalibrierten Steigrohr ein eingeschliffenes Thermometer auf. Die Messungen wurden bei 22,2°C in einem Thermostaten vorgenommen.

Als Pyknometerflüssigkeit diente Oktan, das sorgfältig destilliert worden war. Um Gaseinschlüsse in der Substanz zu vermeiden, wurde das gefüllte Pyknometer längere Zeit unter stark vermindertem Druck gehalten.

Pyknometer leer:	59,1875 g
Meßtemperatur:	22,2°C
d Oktan (22,2°C):	0,7212 g/cm^3
Einwaage:	0,2875 g
Einwaage + Pyknometer:	59,4750 g

Nr.	$m_{ges.}$	$m_{Okt.}$	$V_{ges.}$	$V_{Subst.}$	$d_{Subst.}$
1	61,4625	1,9875	2,8560	0,1000	2,875
2	61,4616	1,9866	2,8552	0,1002	2,869
3	61,4606	1,9856	2,8536	0,1006	2,857
4	61,4597	1,9847	2,8523	0,1003	2,866
5	61,4577	1,9827	2,8495	0,1005	2,861

$$d = 2,86_6 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$$

$m_{ges.}$ = Gewicht von Pyknometer + Einwaage + Oktan
$m_{Okt.}$ = $m_{ges.}$ - 59,4750 g (Pyknometer + Einwaage)
$V_{ges.}$ = Gasvolumen (aus der Eichkurve)
$V_{Subst.}$ = $V_{ges.}$ - $V_{Okt.}$; $V_{Okt.}$ = $m_{Okt.}/d_{Okt.}$

IV Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden nach der Zylindermethode von L.G.Gouy mit Hilfe eines Hochleistungsmagneten nach Weiss durchgeführt. Aus der Gewichtsänderung der Proben im inhomogenen Magnetfeld konnte mit folgender Gleichung die Grammsuszeptibilität ermittelt werden:

$$\chi_g = \frac{2l \cdot \Delta m \cdot g}{m \cdot H'^2_{max}}$$

χ_g = Grammsuszeptibilität
l = Höhe der Substanz im Röhrchen in cm
Δm = Gewichtsänderung in mg
m = Masse der Substanz in g

$\frac{l}{H'^2_{max}} = \frac{g}{H^2_{max}}$ Hierbei bedeutet H die Feldstärke an der Stelle ihres größten Betrages+.

Alle Messungen wurden bei mindestens 5 verschiedenen Feldstärken und bei mehreren Temperaturen (Zimmertemperatur; Aceton/Trockeneis; flüss. Luft; flüss. N_2) vorgenommen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in Röhrchen aus Covarglas (Schott und Gen. Mainz) gefüllt und unter N_2 abgeschmolzen. Die Volumensuszeptibilität des Stickstoffs konnte bei der Berechnung der Suszeptibilität der Proben vernachlässigt werden. Dagegen wurde die Permeabilität des Röhrchens berücksichtigt (Röhrchenkorrektur).

Anmerkung:

+ Die Eichung des Magnetfeldes war mit Leitfähigkeitswasser und einer Nickelchloridlösung von W. S p r i e ß l e r (36) durchgeführt worden.

Tabelle 31 bringt die Zusammenstellung der ermittelten Grammsuszeptibilitäten. Bei auftretender Feldstärkenabhängigkeit der Werte wurde der in der letzten Spalte aufgeführte Endwert durch Extrapolation gegen die Feldstärke unendlich (1/H = 0) ermittelt.

Tabelle 31

Magnetische Werte (Grammsuszeptibilitäten)

$\chi_g \cdot 10^6$ Subst.	Temp. (°K)	H'^{2} · 10^6 in Oe 7,57	30,4	64,9	102,5	131,0	159,0	∞
Graphit:	l = 10,8 ;	m = 0,1109						
	77		-10,7	-10,9	-11,2	-11,0	-11,3	-11,0
	195		- 8,4	-8,08	-8,36	-8,31	-8,38	-8,3
	295		-6,47	-6,01	-6,84	-6,84	-6,93	-6,8
	373		-6,03	-5,77	-5,95	-6,02	-5,93	-5,9
	428		-5,51	-5,51	-5,46	-5,53	-5,62	-5,55
TiS_2:	l = 11,4 ;	m = 0,4065 ;	MG = 112,03					
	84	0,11	0,13	0,13	0,136	0,136	0,127	0,13
	195	0,148	0,13	0,13	0,136	0,128	0,130	0,13
	295	0,148	0,13	0,138	0,136	0,128	0,140	0,13
NbS_2:	l = 11,8 ;	m = 1,1103 ;	MG = 157					
	85	0,927	0,946	0,940	0,949	0,943	0,944	0,945
	195	0,870	0,876	0,870	0,877	0,874	0,890	0,875
	295	0,814	0,820	0,800	0,815	0,811	0,820	0,815
TaS_2:	l = 15,3 ;	m = 2,2813 ;	MG = 245					
	85	0,159	0,145	0,151	0,149	0,149	0,149	0,15
	195	0,124	0,128	0,132	0,129	0,129	0,131	0,13
	295	0,106	0,110	0,106	0,107	0,108	0,109	0,11
MoS_2:	l = 12,4 ;	m = 0,791 ;	MG = 160,1					
	195		-0,45	-0,474	-0,455	-0,465	-0,465	-0,46
	295		-0,46	-0,455	-0,458	-0,463	-0,465	-0,46

$\chi_g 10^6$ Subst.	Temp. (°K)	$H'^2 \cdot 10^6$ in Oe 7,57	30,4	64,9	102,5	131,0	159,0	∞
$MoSe_2$:	l = 10,2 ;	m = 1,0126 ;	MG = 254					
	195	-0,32	-0,324	-0,328	-0,321	-0,324	-0,329	-0,325
	295	-0,32	-0,328	-0,311	-0,308	-0,298	-0,311	-0,31
WS_2:	l = 10,35 ;	m = 0,6139 ;	MG = 248					
	84	-0,356	-0,365	-0,364	-0,360	-0,354	-0,361	-0,36
	195	-0,356	-0,365	-0,364	-0,360	-0,354	-0,361	-0,36
	295	-0,356	-0,356	-0,364	-0,356	-0,356	-0,365	-0,36
WSe_2:	l = 13,2 ;	m = 2,1770 ;	MG = 342					
	195	-0,305	-0,311	-0,306	-0,308	-0,318	-0,313	-0,31
	295	-0,305	-0,311	-0,313	-0,308	-0,310	-0,315	-0,31
Eu_2O_3:	l = 11,4 ;	m = 0,0264 ;	MG = 176					
	85	45,6	47,6	48,2	48,5	48,5	48,4	47,0
	195	36,5	37,4	37,5	38,5	38,6	38,8	37,0
	293	30,8	31,2	31,0	31,5	31,2	31,2	31,0

$\chi_g 10^6$ Subst.	Temp. (°K)	$H'^2 \cdot 10^6$ in Oe 1,2	1,83	2,7	4,8	7,5	∞
Eu-Graphit II	l = 10,7 ;	m = 0,3332 ;	MG = 605,7				
	77	214,0	212,0	211,0	210,0		207
	84	184,0	181,0	180,0	179,8		175
	195	70,0	70,4	70,0	69,0	68,4	67
	295	46,4	46,4	46,0	45,6	44,8	44
Eu-Graphit IX	l = 12,7 ;	m = 0,3077 ;	MG = 474				
	77	396	388	372			325
	83	310	302	295	293		280
	195	92,0	91,5	90,8	91,2	90,8	88
	295	59,4	61,8	60,8	60,0	59,6	58
Eu-Graphit XI	l = 11,4 ;	m = 0,1669 ;	MG = 405,3				
	77	459	450	442	436	425	410
	82	365	366	360	355	351	338

$\chi_g \cdot 10^6$ Subst.	Temp. (°K)	$H'^2 \cdot 10^6$ in Oe 1,2	1,83	2,7	4,8	7,5	∞
	195	125,2	121,5	120	115,2	113	105
	293	70,5	69,2	69,1	69,0	68,5	68
$Eu\text{-}TiS_2$ I		l = 11,5 ;		m = 0,4358 ;		MG = 819,5	
	83	226,5	224,0	215,0	119,0		158
	195	52,7	52,3	51,0	49,8	49,2	48
	293	33,4	33,4	33,1	33,0	32,6	32
$Eu\text{-}TiS_2$ IV		l = 10,5 ;		m = 0,2935 ;		MG = 423	
	86	377	361	349			290
	195	98,5	98,3	98,2	97,8	97,3	97,0
	297	65,0	65,0	64,5	63,9	63,3	63,0
$Eu\text{-}NbS_2$ I		l = 11,2 ;		m = 0,6164 ;		MG = 2787	
	85	79,5	78,4	73,7	70,2	66,9	57
	195	14,53	14,52	14,44	14,37	14,32	14,2
	292	10,6	10,4	10,3	10,2	10,1	9,7
$Eu\text{-}NbS_2$ II		l = 13,3 ;		m = 0,8290 ;		MG = 2058	
	83	134	130	122	115		90
	195	21,1	21,0	20,8	20,8	20,7	20
	293	15,8	15,7	15,6	15,1	14,9	14
$Eu\text{-}NbS_2$ III		l = 13,5 ;		m = 0,7872 ;		MG = 1042	
	83	255	248	237			190
	195	43,7	43,8	42,65	42,1	41,8	41
	295	27,8	27,5	27,5	27,25	27,25	27
$Eu\text{-}TaS_2$ I		l = 13,6 ;		m = 0,4215 ;		MG = 1919	
	195	21,0	21,1	20,3	20,0	20,1	20,0
	295	14,5	14,0	13,6	13,6	13,6	13,5
$Eu\text{-}MoS_2$ II		l = 11,8 ;		m = 0,4518 ;		MG = 1162	
	86	125	115,5	110,0	110,0	106,0	97
	195	38,0	37,7	36,6	36,4	36,2	35
	292	24,8	24,6	24,7	24,2	24,2	24
$Eu\text{-}MoS_2$ III		l = 13,1 ;		m = 0,6347 ;		MG = 891	
	83	163	161	160			156
	195	46,4	45,6	45,2	44,4	44,2	43,5

$\chi_g \cdot 10^6$ Subst.	Temp. (°K)	$H'^2 \cdot 10^6$ in Oe 1,2	1,83	2,7	4,8	7,5	∞
	295	29,9	29,7	29,5	29,4	29,2	29
$Eu\text{-}MoSe_2$ I		l = 11,6 ;		m = 0,6518 ;			MG = 515
	84	370	364	354			319
	195	81,0	79,7	80,9	79,5		78
	295	54,5	54,7	53,8	53,1	52,5	52
$Eu\text{-}MoSe_2$ II		l = 12,0 ;		m = 0,5686 ;			MG = 514
	86	345	336	329			300
	195	88,5	86,4	84,5	82,4		78
	295	54,2	54,0	52,8	53,1	52,7	52
$Eu\text{-}MoTe_2$ II		l = 11,2 ;		m = 0,9153 ;			MG = 1415
	85	121	116,0				100
	195	28,4	28,2	28,3	28,3	28,0	28
	295	18,55	18,7	18,6	18,3	18,3	18,3
$Eu\text{-}MoTe_2$ III		l = 13,25 ;		m = 1,1043 ;			MG = 1232
	84	161,2	159,0	153,3			125
	195	34,2	34,0	33,2	32,9	32,6	31
	295	22,2	22,8	22,0	21,5	21,4	20,6
$Eu\text{-}WS_2$ II		l = 10,6 ;		m = 0,3788 ;			MG = 1899
	86	77,3	77,0	73,4	71,0	67,1	61
	195	21,8	21,7	21,4	21,1	21,2	21
	294	14,4	14,7	14,35	14,2	14,2	14
$Eu\text{-}WS_2$ III		l = 12,2 ;		m = 0,3930 ;			MG = 788
	86	182,7	180	176	174		165
	195	53,2	53,2	52,8	53	52,7	52,0
	295	35,2	34,8	34,7	34,6	34,6	34,3
$Eu\text{-}WS_2$ IV		l = 11,64 ;		m = 0,5793 ;			MG = 769
	84	252,5	227	223			170
	195	57,2	56,9	56,2	54,5		52
	295	37,7	36,6	35,4	34,9	34,8	34
$Eu\text{-}WSe_2$ III		l = 11,9 ;		m = 0,6629 ;			MG= 1393
	85	166,7	158,0	152			124
	195	32,4	32,8	31,8	31,8	32,1	31
	295	22,2	21,6	21,3	21,5	20,7	20

Literaturverzeichnis

(1) K.Fredenhagen u. G.Cadenbach, Z.anorg.allg.Chem. 158, 249 (1926)

(2) W.Rüdorff u. E.Schulze, Z.anorg.allg.Chem. 277, 156 (1954)

(3) W.Rüdorff, Angew.Chem. 71, 487 (1959)

(4) J.C.Warf u. W.L.Korst, J.phys.Chem. 60, 1590 (1956)

(5) W.Davidson, J.Kleinberg, D.McElroy, J.Am.Chem.Soc. 71, 377 (1949)

(6) A.Blades u. W.Hodgins, Canad.J.Chem. 33, 411 (1955)

(7) L.Paolini, Gazetta 90, 518 (1961)

(8) W.Prantl u. K.Scheiner, Z.anorg.Chem. 220, 97

(9) F.D.S.Butement, Transactions Faraday Soc. 44, 617 (1948)

(10) W.Biltz, P.Ehrlich u. M.Meisel, Z.anorg.allg.Chem. 234, 99 (1934)

(11) A.McElroy, J.Kleinberg u. A.Davidson, J.Am.Chem.Soc. 72, 5178 (1950)

(12) W.Biltz u.A.Voigt, Z.anorg.allg.Chem. 126, 50 (1923)

(13) F.Fitzgerald, J.Am.Chem.Soc. 29, 1693 (1907)

(14) G.Wood u.A.Brenner, J.Electrochem.Soc. 104, 29 (1957)

(15) Handbuch d. analyt. Chem. IIIb, 181 (1956)

(16) Handbuch d. analyt. Chem. IIIb, 270 (1956)

(17) Handbuch d. analyt. Chem. IIIb, 254 (1956)

(18) W.Rüdorff, E.Schulze u. O.Rubisch, Z.anorg.allg.Chem. 282, 232 (1955)

(19) F.Jellinek, J.Less Common Metals 4, 9 (1962)

(20) G.Hägg, N.Schönberg, Arkiv för Kemi 7, 371 (1954)

(21) F.Jellinek u. G.Brauer, Nature 185, 376 (1960)

(22) A.E.van Arkel, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 45, 442 (1926)

(23) G.Grams, Dissertation Tübingen, 1961

(24) P.Ehrlich, Z.anorg.allg.Chem. 190, 167 (1930)

(25) O.Glemser, H.Sauer, P.König, Z.anorg.allg.Chem. 257, 241 (1948)

(26) N.Ganguli u. K.S.Krishnan, Proc.Roy.Soc.(London)A 177, 168 (1941)

(27) R.Rao, Indian J.Phys. 6, 241 (1931)
(28) N.Ganguli, Phil.Mag. 21, 355 (1936)
(29) S.Mrozowski, Phys.Rev. 85, 609 (1952)
R.McWeeny, Proc.Phys.Soc.(London) 66 A, 714 (1953)
(30) P.W.Selwood, Magnetochemistry, New York, 1956
(31) P.Ehrlich, Z.anorg.allg.Chem. 260, 17 (1949)
(32) E.Krylow, Zhur.Neorg.Khim. 3, 1487 (1958)
(33) B.Tjabbes, Proc.Roy.Akad.Wetench.Amst. 25, 693 (1932)
(34) M.Morette, Ann. de Chim., Ser.11, 19, 130 (1944)
(35) F.R.M.McDonnell, R.C.Pink u. A.R.Ubbelohde, J.chem.Soc.(London) 1951, 191
(36) W.Sprießler, Dissertation Tübingen, 1960
(37) W.Klemm u. W.Döll, Z.anorg.allg.Chem. 241, 233 (1939)
(38) G.Hughes u. D.W.Pearce, J.Am.Chem.Soc. 55, 3277 (1933)
(39) P.W.Selwood, J.Am.Chem.Soc. 55, 4869 (1933)
(40) D.L.Douglas u. D.M.Yost, J.Am.Phys. 17, 1345 (1949)
(41) W.Klemm u. H.Bommer, Z.anorg.Chem. 231, 169 (1937)
(42) R.M.Bozorth u. J.H.van Vleck, Phys.Rev. 118, 1493 (1960)
(43) H.La Blanchetais u. F.Trombe, Compt.rend. 243, 707 (1956)
(44) F.H.Spedding u. A.H.Daane, The Rare Earths, New York, 1961
(45) P.Ehrlich, Z.anorg.allg.Chem. 190, 167 (1930)
(46) K.Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, 1958

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 17. Mai 1935 als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Ostertag und seiner Ehefrau Klara, geb. Rühl, in Heubach/Württ. geboren. Vom Herbst 1941 bis zum Frühjahr 1945 besuchte ich die Volksschule und danach bis zum Herbst 1951 das Progymnasium in Heubach. Nach der mittleren Reifeprüfung ging ich in der Kreisstadt Schwäbisch Gmünd zur Schule, wo ich am Parler-Gymnasium im Frühjahr 1954 das Abitur bestand.

Im Sommersemester 1954 immatrikulierte ich mich an der Universität in Tübingen und studierte dort bis zu meinem Staatsexamen im Frühjahr 1960 Chemie und die Beifächer Biologie und Geologie/Mineralogie. Danach führte ich bei Herrn Professor Dr. W. Rüdorff am Chemischen Institut der Universität Tübingen meine Promotionsarbeit durch. Ab Januar 1963 war ich mit der Verwaltung einer Assistentenstelle betraut.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich besonders den Herren Professoren Dr. E. Bünning, Dr. W. von Engelhardt, Dr. K. Grell, Dr. G. Kortüm, Dr. W. Kossel, Dr. G. Möllenstedt, Dr. Eu. Müller, Dr. W. Rüdorff, Dr. O. Schindewolf und Dr. G. Wittig.